

GEANI MARIA UCOSKI ALBERTI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO DA IMOBILIZAÇÃO EM SÍLICA OBTIDA PELO
PROCESSO SOL-GEL E INVESTIGAÇÃO CATALÍTICA DE METALOPORFIRINAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Departamento de Química da
Universidade Federal do Paraná para a obtenção
do grau de Mestre em Química – Área de
Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

Colaboradora: Prof. Dr. Jacqueline Marques

CURITIBA

2009

TERMO DE APROVAÇÃO


SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO DA IMOBILIZAÇÃO EM SÍLICA
OBTIDA PELO PROCESSO SOL-GEL E INVESTIGAÇÃO CATALÍTICA DE
METALOPORFIRINAS


por

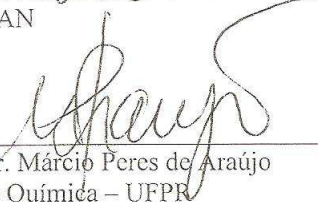
GEANI MARIA UCOSKI ALBERTI

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof.ª. Dr.ª. Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR


Prof.ª. Dr.ª. Katia Jorge Ciuffi
UNIFRAN


Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 21 de dezembro de 2009.

Dedico este trabalho

Ao meu grande amor Christian, por todo amor e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho. Por estar sempre comigo em todos os momentos, desde os felizes aos difíceis.

A minha querida família, meu pai Lucio, minha mãe Matilde, minhas irmãs Ivani, Lillyan e Luanna, ao meu sobrinho Gabriel e minha afilhada Luiza, por todo amor e carinho.

Em memória do meu querido irmão Jean, que mesmo não estando mais aqui está sempre presente em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar o meu caminho e guiar os meus passos em todos os momentos. Por todas as oportunidades a mim concedidas, e por sentir sua presença em minha vida.

A Prof. Dr. Shirley Nakagaki, pela oportunidade em desenvolver este trabalho sob sua excelente orientação, por todo incentivo e disposição permitindo o desenvolvimento deste trabalho de forma prazerosa.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pelas valorosas discussões e contribuições durante a realização deste trabalho.

A Prof. Dr. Jacqueline Aparecida Marques pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Sueli M. Drechsel e Flávio Massao Matsumoto pelas ricas contribuições apresentadas no exame de qualificação.

Aos Profs. Drs. Katia Jorge Ciuffi e Márcio Peres de Araújo por terem aceitado participar da banca de defesa desta dissertação.

A doutoranda Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro pela amizade e por estar sempre disposta a ajudar em tudo que precisei sem medir esforços.

A doutoranda Maria da Graça Moraes Braga Martin pela amizade e disposição em compartilhar seus conhecimentos.

Ao doutorando Guilherme Sippel Machado pela amizade e disposição em ajudar.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa: Alesandro Bail, Camila Anchau Wegermann, Carolina Correa, Diego Maciel Gerônimo, Ellery Regina Garbelini, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Kamila Seki Kioshima, Henrique Okada, João Paulo Souza, Julio Cesar da Rocha, Matilde Halma, Pedro Braga Groszewicz, Rafael Block Samulewski, Ricardo Ferraz da Silva, Silvana Terezinha Castaman, Thais Evangelista Ferreira, Vannia Cristina dos Santos.

A Prof. Dr. Katia Jorge Ciuffi (Universidade de Franca) pela realização das análises de área superficial.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná pelas análises de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

Ao Centro de Microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná pela análise de microscopia eletrônica de transmissão.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química que contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os integrantes (professores e alunos) do Laboratório de Bioinorgânica pela convivência.

Aos meus familiares por todo carinho.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, UFPR, UEPG e Fundação Araucária.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	i
ÍNDICE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE TABELAS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
1. Introdução	1
1.1. Porfirinas	1
1.2. Metaloporfirinas	3
1.3. O citocromo P-450	4
1.4. Metaloporfirinas sintéticas	5
1.5. Sílica Gel	7
1.6. Oxidação de substratos orgânicos	8
1.6.1. Alcanos	8
1.6.2. Alcenos	9
1.7. Degradação de corantes	10
2. Objetivos	12
2.1. Objetivo geral	12
2.2. Objetivos específicos deste trabalho	12
3. Materiais e métodos	13
3.1. Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais deste trabalho	13
3.2. Equipamentos de pequeno porte	14
3.3. Caracterização dos compostos	14
3.4. Sínteses e preparação dos compostos	16
3.4.1. Síntese da porfirim base livre [H ₂ (TAPP)]	16
3.4.2. Metalção da base livre [H ₂ (TAPP)] com Mn ^{III} e Fe ^{III}	16
3.4.3. Purificação da metaloporfirim de Mn ^{III} e Fe ^{III}	16
3.4.4. Monomerização da FePor	17
3.4.5. Determinação do coeficiente de absorvidade molar das porfirinas e metaloporfirinas	17
3.4.6. Imobilização das metaloporfirinas de manganês e ferro na sílica obtida pelo processo sol-gel	18

3.4.6.1. Método sol-gel hidrolítico básico	18
3.4.6.2. Método sol-gel hidrolítico ácido	18
3.4.7. Processos catalíticos	19
3.4.7.1. Catálise em meio homogêneo	19
3.4.7.2. Catálise em meio heterogêneo	20
3.4.8. Oxidação do corante azo Laranja Reativo 16	21
3.4.9. Determinação por UV-Vis da proporção ideal de oxidante (PhIO) para as reações de catálise	21
4. Resultados e discussão	23
4.1. Síntese e caracterização da porfirina base livre [H ₂ (TAPP)]	23
4.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV- Vis).....	23
4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)	24
4.2. Metalação da porfirina base livre [H ₂ (TAPP)] com Mn ^{III} e Fe ^{III}	26
4.2.1. Caracterização das metaloporfirinas	27
4.2.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV- Vis)	27
4.2.1.1.1. Manganês porfirina	28
4.2.1.1.2. Ferro porfirina	29
4.2.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ...	31
4.2.1.3. Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE).....	33
4.3. Imobilização das metaloporfirinas de manganês e ferro na sílica obtida pelo processo sol-gel.....	35
4.3.1. Caracterização dos sólidos MPor-Si	38
4.3.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	38
4.3.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	40
4.3.1.3. Difratometria de raios X (pó) (DRX)	41
4.3.1.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	41
4.3.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
4.3.1.6. Análise Térmica (TG/DTA)	43
4.3.1.7. Área Superficial	48
4.4. Processos catalíticos.....	49
4.4.1. Oxidação do cicloocteno	50
4.4.2. Oxidação do cicloexano	53
4.4.3. Estudo do tempo ideal de reação para oxidação de cicloexano utilizando MnPor em meio homogêneo	57

4.4.4. Oxidação do cicloexano utilizando ferro porfirina dímera	58
4.5. Estudo espectrofotométrico.....	59
4.5.1. Manganês porfirina	59
4.5.2. Ferro porfirina	62
4.6. Oxidação do corante azo Laranja Reativo 16	64
5. Considerações Finais.....	69
6. Referências Bibliográficas	71

ABREVIATURAS UTILIZADAS

A – Absorbância

SGA – sílica obtida pelo processo sol-gel ácido

SGB – sílica obtida pelo processo sol-gel básico

CCD - cromatografia em camada delgada

CG – cromatografia a gás

DMF - N,N -dimetilformamida

DRX - difratometria de raios X (pó)

DTA – análise térmica diferencial

FePor – ferro porfirina

[Fe(TAPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (acetalfenilporfirina) ferro (III)]

[Fe(TDCPP)]Cl - cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (diclorofenilporfirina) ferro (III)]

[Fe(TDCSPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (diclorosulfonatofenilporfirina) ferro (III)]

[Fe(TMPyP)]Cl₅ – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (4-N-metilpiridilporfirina) ferro (III)]

[Fe(TPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (fenilporfirina) ferro (III)]

FTIR - espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

[H₂(TAPP)] – [5,10,15,20 - Tetrakis (acetalfenilporfirina)]

LR-16 – corante Laranja Reativo 16

MPor – metaloporfirina

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MnPor – manganês porfirina

[Mn(TAPP)]Ac – acetato de [5,10,15,20 – Tetrakis (acetalfenilporfirina) manganês (III)]

[Mn(TDCPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (diclorofenilporfirina) manganês (III)]

[Mn(TMPyP)]Cl₅ – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (4-N-metilpiridilporfirina) manganês (III)]

[Mn(TPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20 – Tetrakis (fenilporfirina) manganês (III)]

MO - Matéria orgânica

MPor-Si – Metaloporfirina imobilizada em sílica

PhI – iodobenzeno

PhIO – iodosilbenzeno

RPE - ressonância paramagnética eletrônica

SGAF_eL – ferro porfirina imobilizada em sílica pelo método sol-gel ácido secagem lenta

SGAF_eR – ferro porfirina imobilizada em sílica pelo método sol-gel ácido secagem rápida

SGAM_nL - manganês porfirina imobilizada em sílica pelo método sol-gel ácido secagem lenta

SGAMnR - manganês porfirina imobilizada em sílica pelo método sol-gel ácido secagem rápida

SGBFe – ferro porfirina imobilizada em sílica pelo método sol-gel básico

SGBMn - manganês porfirina imobilizada em sílica pelo método sol-gel básico

TEOS – tetraetilorto-silicato

TG – termogravimetria

THF – tetraidrofurano

UV-Vis - espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível

ϵ - Absortividade molar

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura bidimensional do anel porfirínico	2
Figura 2 - Representação de exemplos de estruturas das porfirinas de (a) 1ª geração (b) 2ª geração e (c) 3ª geração	3
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo proposto para o citocromo P-450 em reações de oxidação [Figura extraída da referência 12]......	5
Figura 4 - Mecanismo para a hidroxilação de cicloexano por PhIO e Fe ^{III} porfirina e possíveis reações competitivas [15,16]	6
Figura 5 - Representação da ligação dos átomos na sílica amorfa [Figura extraída da referência 9]......	7
Figura 6 - Estrutura representativa do corante Laranja Reativo 16 [Figura extraída da referência 35]......	11
Figura 7 - Estrutura da porfirina base livre utilizada neste trabalho: [5,10,15,20-Tetrakis (acetalfenilporfirina)] [H ₂ (TAPP)]	12
Figura 8 - Reação de formação da porfirina [H ₂ (TAPP)] seguindo a metodologia de Adler e Longo [37,38]......	23
Figura 9 - Espectro de UV-Vis da solução da porfirina base livre [H ₂ (TAPP)] em DMF	24
Figura 10 - Espectro de infravermelho registrado com a porfirina base livre [H ₂ (TAPP)] preparada em pastilha de KBr (4000 a 500 cm ⁻¹)	25
Figura 11 - Espectro de infravermelho registrado com a porfirina base livre [H ₂ (TAPP)] preparada em pastilha de KBr (2000 a 500 cm ⁻¹)	25
Figura 12 - Espectros de absorção na região do UV-Vis (a) da base livre [H ₂ (TAPP)] em DMF (b) MnPor em CHCl ₃	28
Figura 13 - Espectro de absorção na região do UV-Vis da FePor (a) dímero em DMF (b) monômero em CHCl ₃	30
Figura 14 - Espectro de infravermelho registrado com (a) Base Livre (b) MnPor (c) FePor preparadas em pastilha de KBr (4000 a 500 cm ⁻¹)	31
Figura 15 - Espectro de infravermelho registrado com (a) Base Livre (b) MnPor (c) FePor preparadas em pastilha de KBr (2000 a 500 cm ⁻¹)	31
Figura 16 - Espectro de RPE dos sólidos de MPor registrados a 77 K. (a) MnPor (b) FePor.....	34
Figura 17 - Mecanismo geral do processo sol-gel (a) Hidrólise (b) Condensação [25]	35
Figura 18 - Representação da hidrólise do grupamento acetal	37
Figura 19 - Espectro de UV-Vis para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica. (a) SGA (b) SGB (c) MnPor (d) SGBMn (e) SGAMnL (f) SGAMnR (g) FePor (h) SGBFe (i) SGAFel (j) SGAFer.....	39

Figura 20 - Espectro de infravermelho registrado para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica em pastilha de KBr. (a) SGA (b) SGB (c) SGAMnL (d) SGAMnR (e) SGAFel (f) SGAFer (g) SGBMn (h) SGBFe.....	40
Figura 21 - Difratoograma de raios X (pó) para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica (a) SGA (b) SGB (c) SGAMnL (d) SGAMnR (e) SGAFel (f) SGAFer (g) SGBMn (h) SGBFe	41
Figura 22 - Espectro de RPE para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica (a) MnPor (b) SGAMnL (c) SGAMnR (d) SGBMn (e) FePor (f) SGAFer (g) SGAFel (h) SGBFe.....	42
Figura 23 - Imagem de MET para o sólido SGBMn.....	43
Figura 24 - Curvas de Análise Térmica (TG/DTA): (a) SGA (b) SGB	44
Figura 25 - Curvas de Análise Térmica (TG/DTA): (a) MnPor (b) FePor	44
Figura 26 - Curvas de Análise Térmica (TG/DTA) dos sólidos imobilizados em sílica método sol-gel ácido: (a) SGAMnL (b) SGAMnR (c) SGAFel (d) SGAFer	45
Figura 27 - Curva de Análise Térmica (TG/DTA) do sólido imobilizado em sílica método sol-gel básico: (a) SGBFe (b) SGBMn	46
Figura 28 - Reação de oxidação do cicloocteno por PhIO na presença de um catalisador.....	50
Figura 29 - Reação de oxidação do cicloexano por PhIO na presença de um catalisador.....	53
Figura 30 - Espectro eletrônico na região do UV-Vis das reações de catálise de MnPor em meio homogêneo (a) 1:10:1000 (b) 1:50:1000 (c) 1:100:1000 (d) 1:10:5000.....	55
Figura 31 - Estudo da variação dos rendimentos de reação em função do tempo na oxidação do cicloexano utilizando o sólido MnPor como catalisador.....	58
Figura 32 - Espectro eletrônico da solução de FePor dimerizada registrado após reação catalítica	59
Figura 33 - Estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de MnPor com adições sucessivas de PhIO (a) ausência substrato (b) excesso de 1000 substrato (c) excesso de 5000 substrato	60
Figura 34 - Imagens registradas do estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de MnPor com sucessivas adições de PhIO (a) ausência de substrato (b) excesso de 1000 substrato (c) excesso de 5000 substrato.....	62
Figura 35 - Estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de FePor com adições sucessivas de PhIO (a) ausência substrato (b) excesso de 1000 substrato (c) excesso 5000 de substrato	63
Figura 36 - Imagens registradas do estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de FePor na proporção quantidade de matéria 1:100 (FePor:PhIO) (a)	

Solução FePor inicial (b) ausência de substrato (c) excesso de 1000 substrato (d) excesso de 5000 substrato	63
Figura 37 - Espectros de UV-Vis para a proporção 1:10.000:1 utilizando como catalisador SGBMn	65
Figura 38 - Degradação de corante 1:10.000:1 utilizando como catalisador SGBMn	65
Figura 39 - Espectros de UV-Vis para a proporção 1:10.000:10 utilizando como catalisador SGBMn	66
Figura 40 - Degradação de corante 1:10.000:100 utilizando como catalisador SGBMn ..	66
Figura 41 - Espectros de UV-Vis do sólido SGBMn em CHCl_3 (a) SGBMn inicial (b) SGBMn após 48h de degradação com H_2O_2	67
Figura 42 - Estrutura da ferro porfirina $[\text{Fe}(\text{TDCSPP})]\text{Cl}$	67
Figura 43 - Espectros de UV-Vis na ausência do catalisador	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Equipamentos em geral	14
Tabela 2 - Absortividade molar da porfirina base livre [H ₂ (TAPP)] em DMF	24
Tabela 3 - Atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho da porfirina base livre [H ₂ (TAPP)]	26
Tabela 4 - Absortividade molar das MPor (MnPor e FePor) em diferentes solventes.....	30
Tabela 5 - Atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho das MPor (cm ⁻¹) mostrados nas Figura 14 e Figura 15	32
Tabela 6 - Taxa de imobilização de metaloporfirinas no suporte sílica obtida pela metodologia sol-gel ácida e básica	37
Tabela 7 - Resultados obtidos na análise térmica dos sólidos de sílica	47
Tabela 8 – Resultados de área superficial para os sólidos obtidos	48
Tabela 9 - Resultados da catálise de oxidação do cicloocteno para 1 hora de reação em meio homogêneo e heterogêneo (MPor imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel meio ácido e básico)	51
Tabela 10 - Resultados da catálise de oxidação do cicloexano para 1 hora de reação em meio homogêneo e heterogêneo (MnPor imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel meio básico).....	54

RESUMO

Nas últimas décadas a pesquisa acadêmica de metaloporfirinas (MPor) como catalisadores para reações de oxidação de hidrocarbonetos sob condições brandas tem aumentado. Contudo, a aplicação de catalisadores homogêneos baseados em metaloporfirinas (MPor) ainda não é possível devido a inconvenientes como preço elevado e dificuldade de recuperação do meio de reação após o primeiro uso. Neste trabalho as metaloporfirinas [Mn(TAPP)]Ac - acetato de [5,10,15,20 - Tetrakis (acetalfenilporfirina) manganês (III)] e [Fe(TAPP)]Cl - cloreto de [5,10,15,20 - Tetrakis (acetalfenilporfirina) ferro (III)], de baixo custo e fácil obtenção, foram utilizadas em reações de oxidação de substratos orgânicos. Por tratar-se de compostos metaloporfirínicos cuja atividade catalítica ainda não foi relatada na literatura estes foram inicialmente investigados frente à catálise homogênea, onde estes complexos porfirínicos mostraram bons rendimentos na oxidação do cicloocteno, boa estabilidade no meio oxidante de reação, sob condições controladas. Em reações de oxidação de um substrato mais inerte e de difícil oxidação, o cicloexano, observou-se a degradação oxidativa dos catalisadores quando quantidades elevadas de oxidante foram utilizadas. Porém, observou-se também, através de um estudo espectrofotométrico, que em condições catalíticas muito bem selecionadas (proporção em quantidade de matéria 1:10:5000 (MPor:PhIO:Substrato)) estes compostos são eficientes e resistentes. Em geral para promover maior estabilidade de metaloporfirinas como catalisadores bem como facilitar a recuperação e re-uso, a heterogenização de MPor em suportes inorgânicos reutilizáveis tem sido extensivamente pesquisada. Estes novos catalisadores foram imobilizados em sílica obtida através do processo sol-gel em meio ácido e básico, desta forma o isolamento do centro metálico devido à imobilização neste suporte rígido minimiza problemas de destruição e dimerização, além de facilitar a recuperação para re-uso em reações de catálise. Quando imobilizados, estes complexos apresentaram rendimentos similares aos observados na catálise homogênea. Estes resultados são muito promissores do ponto de vista ambiental e econômico quando comparado ao catalisador homogêneo. Estas metaloporfirinas apresentaram resultados catalíticos esperados para estruturas porfirínicas intermediárias entre porfirinas de primeira e segunda geração, apresentando vantagens perante as duas gerações: apresenta maior rendimento quando comparado a MPor de primeira geração e em alguns casos também maior que a de segunda geração, além de apresentar baixo custo quando comparado ao custo de síntese de MPor de segunda geração, pois o processo de síntese é fácil, não requer oxidante caro como p-cloranil e a purificação é simples e rápida, com consumo reduzido de solventes clorados, levando a um alto rendimento, apresentando assim um caráter ambiental positivo. Na catálise homogênea e heterogênea de oxidação de cicloexano os complexos apresentaram seletividade à formação de álcool, como esperado para metaloporfirinas. No caso da MnPor o tempo ideal de reação observado foi de apenas 15 minutos. A MnPor imobilizada em sílica pelo método sol-gel básico foi utilizada também na degradação de um corante azo (LR-16). Em condições ainda preliminares foi observado 11% de degradação. Tal resultado embora modesto e não otimizado é promissor sendo que serão investidos mais esforços para se buscar melhores condições de reação em face da preocupação ambiental com a degradação de corante e a demanda de métodos catalíticos eficientes para tal processo.

ABSTRACT

In the past decades the academic research of metalloporphyrins (MPor) as catalysts for hydrocarbon oxidation under mild conditions have gained much attention. However, the application of homogeneous catalysts based on metalloporphyrins (MPor) is not yet possible due to disadvantages such as high cost and difficult to recover from the reaction media after the first use. In this work the metalloporphyrins [Mn(TAPP)]Ac - acetate [5,10,15,20 - Tetrakis (acetal phenil porphyrin) manganese (III)] and [Fe(TAPP)]Cl - chloride [5,10,15,20 - Tetrakis (acetal phenil porphyrin) iron (III)], that have low cost and are easy to obtain, were used in the oxidation reactions of organic substrates. Because it is composed of metalloporphyrin whose catalytic activity has not been reported in the literature they were first investigated front of homogeneous catalysis where these porphyrin-complexes have shown good yields in the epoxidation of cyclooctene and good stability in the oxidizing reaction media, under controlled conditions. In the oxidation reactions of an inert substrate such as cyclohexane, it was observed the oxidative degradation of the catalysts when high amounts of oxidants were used. However, it was also observed by a spectrophotometric study, that in specific catalytic conditions (molar ratio catalyst:oxidant:substrate = 1:10:5000) these compounds are efficient and resistant. In general to promote greater stability of metalloporphyrins as catalysts and facilitating their recovery and re-use, the heterogenization of MPor in inorganic reusable supports has been extensively researched. The porphyrins have been immobilized on silica obtained by the sol gel process in acidic and basic media. In these new catalysts the immobilization of the metal complex at the support prevents its destruction and dimerization and facilitates the recovery for re-use as well. When immobilized, these metalloporphyrins provided similar yields to those observed in homogeneous catalysis. These results are very important in terms of the environment protection and economically when compared to the homogeneous catalysis. The catalysts used in this work presented results reasonable for a porphyrin with intermediate structure between first and second generation and provides benefits typical of the two generations: a higher yield when compared to the first generation and in some cases also higher than the second generation. Besides of that low cost is observed for the synthesis of the porphyrin when compared to the cost expected to a second generation porphyrin because the synthesis process is easy, does not require expensive oxidant as p-chloranil and the purification process is simple and quick, with reduced consumption of chlorinated solvents, leading to a high yield. Finally the sum of the advantages mentioned for the synthesis of the porphyrin can provide positive environmental character. Homogeneous and heterogeneous oxidations of cyclohexane using the metalloporphyrins were selective to the alcohol product, as most of the metalloporphyrins reported elsewhere are. In the case of MnPor its reaction was completed in only 15 minutes, which is a very low time. Further, the MnPor immobilized on silica by sol-gel in basic conditions was also used in the degradation of an azo dye (LR-16). Preliminary studies have shown a 11% degradation. This result although modest and not yet optimized is promising and prompts us to seek for better conditions related to environmental issues and to the increasing demand for efficient catalysts in this area.

1- Introdução

Atualmente a busca por novos catalisadores para reações de oxidação de substratos orgânicos vem despertando grande interesse industrial e científico. Tal interesse é motivado pela busca de catalisadores eficientes, seletivos e passíveis de re-utilização, visando assim tornar os processos catalíticos economicamente viáveis e também minimizar possíveis impactos ambientais causados pela geração de resíduos.

Metaloporfirinas sintéticas, principalmente complexos de Fe^{III} e Mn^{III} são catalisadores eficientes e seletivos para uma série de reações de oxidação. Embora sistemas homogêneos baseados em metaloporfirinas sejam eficientes para a hidroxilação e epoxidação de hidrocarbonetos, alguns problemas têm sido encontrados nos estudos acadêmicos envolvendo estes compostos, que limita o seu uso e os torna economicamente inviáveis: impossibilidade de recuperação e re-uso do catalisador, degradação oxidativa do catalisador durante a reação catalítica e envolvimento do complexo em reações secundárias (tal como dimerização), o que freqüentemente leva a um baixo rendimento catalítico. Para minimizar tais problemas, tem-se investido muitos esforços na síntese de novas porfirinas com estruturas resistentes à degradação oxidativa e também apropriadas a evitar dimerizações indesejáveis [1-2].

Metaloporfirinas sintéticas apresentam reconhecida capacidade de mimetizar o comportamento catalítico de monooxigenases dependentes do citocromo P-450. São catalisadores homogêneos e heterogêneos altamente eficientes para oxidação de alcenos, alcanos e xenobióticos tais como, drogas, corantes e outros poluentes, na presença de oxidantes como o iodosilbenzeno (PhIO), hipoclorito de sódio (NaClO), terc-butil-hidroperóxido (t-BuOOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [3-5].

1.1- Porfirinas

Porfirinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados que possuem quatro anéis pirrólicos. Tais compostos estão presentes em diferentes proteínas promovendo funções indispensáveis, como transporte e armazenamento de oxigênio promovido pela hemoglobina e mioglobina e o transporte de elétrons (em citocromos). Além disso, podem auxiliar na oxidação de substratos orgânicos, nos sistemas catalíticos envolvendo monooxigenases do tipo do citocromo P-450 [6-8].

A nomenclatura adotada para porfirinas está baseada nas posições dos grupos substituintes no anel porfirínico (Figura 1). Quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico são substituídos por grupamentos orgânicos, estas são chamadas de mesoporfirinas ou porfirinas meso substituídas. No

entanto, quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 (carbonos β -pirrólicos) são substituídos, elas são denominadas protoporfirinas.

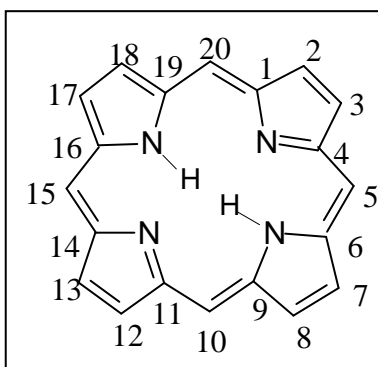


Figura 1: Estrutura bidimensional do anel porfirínico.

As porfirinas base livre recebem este nome por não apresentarem metais complexados no centro do anel macrocíclico, onde existem dois átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios amínicos.

A porfirina contendo como substituintes o grupo fenila nas posições meso do anel (5, 10, 15 e 20), é um exemplo da classe das porfirinas denominadas por Dolphin de 1ª geração (Figura 2a) [1]. Esta porfirina foi assim denominada por apresentar baixa atividade catalítica em reações de oxidação, já que os grupos fenílicos promovem fraca ativação eletrônica do anel e não parecem estabilizar a espécie catalítica ativa admitida para a catálise de oxidação envolvendo estes compostos, uma espécie de alta valência, que para porfirinas de ferro é denominada de ferril porfirina π -cátion e para manganês é denominada de manganil porfirina π -cátion [1]. Além disso, o substituinte fenila também não é eficiente para impedir a dimerização da metaloporfirina em catálise homogênea, fenômeno este que também contribui para a baixa eficiência catalítica desta metaloporfirina.

Quando os grupos fenílicos das posições meso do anel porfirínico possuem como substituintes halogênios ou outros grupos que causam efeito indutivo retirador eletrônico, as porfirinas são denominadas de 2ª geração (Figura 2b). Nestas porfirinas há uma melhor ativação do anel causada pelos grupos retiradores de elétrons, que evitam ataques eletrofílicos ao anel porfirínico, além de estabilizar a espécie catalítica ativa. A soma destes efeitos causa um aumento significativo na atividade catalítica. Além disso, porfirinas de 2ª geração também podem ser obtidas pela presença de grupos volumosos nas posições meso que podem impedir interações bimoleculares capazes também de causar a desativação do catalisador [1].

Porfirinas do tipo protoporfirinas ou porfirinas de 3ª geração (Figura 2c) correspondem as que apresentam grupamentos eletronegativos ou volumosos nas

posições β -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18). Em geral, espera-se que estas porfirinas apresentem grande atividade catalítica devido à possível distorção no anel promovida pela presença de grupos nestas posições. Além disso, ainda pode haver a formação e ativação da espécie catalítica ativa devido à eletronegatividade ou efeito retirador eletrônico causado por grupos substituintes, tais como halogênios ou outras espécies (grupos nitro, por exemplo) [1].

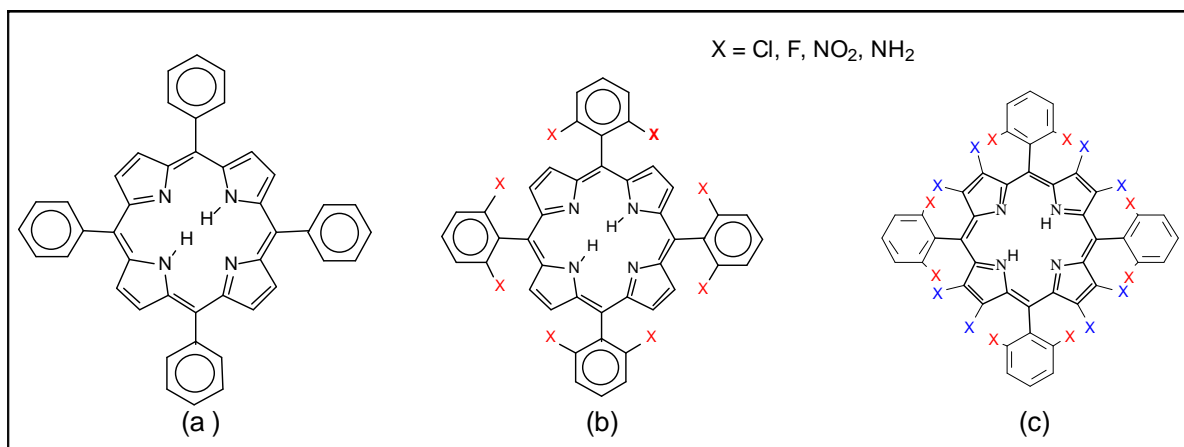


Figura 2: Representação de exemplos de estruturas das porfirinas de (a) 1^a geração (b) 2^a geração e (c) 3^a geração.

1.2- Metaloporfirinas

A substituição dos dois átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios pirrólicos no centro do anel porfírico (porfina base livre), por um íon metálico dá origem ao complexo denominado como metaloporfina. O tamanho do cátion metálico pode influenciar a conformação do anel e conseqüentemente a estabilidade do complexo. Dados estruturais e cálculos com modelos mostram que íons esféricos com um raio de 60-70 pm são muito adequados para cavidade central do anel tetrapirrólico, visto esta apresentar um raio médio de cerca de 70 pm [9]. Sendo assim, íon como o férrico (Fe^{3+}), por exemplo, que possui raio de 65 pm, é considerado de tamanho ideal para a coordenação ao centro da porfina. De fato, alguns exemplos de complexos deste íon são encontrados na natureza. Por outro lado, cátions metálicos como o cobre, de raio 73 pm, é relativamente grande e sua coordenação causa maior distorção no anel, dificultando a estabilização da metaloporfina. Portanto, até o momento não há relatos da ocorrência de porfirinas de cobre em organismos vivos [9]. No entanto, sob condições drásticas experimentais porfirinas de cobre são obtidas e apresentam relativa estabilidade [10].

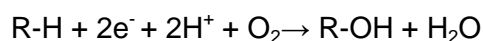
Em geral, as porfirinas são metaladas com íons de metais de transição em estado de oxidação M^{+2} e, após inserção no centro do macrocíclico, estes são facilmente oxidados ao ar, indo ao estado de oxidação M^{+3} .

1.3- O citocromo P-450

O citocromo P-450 pertence a uma grande família de enzimas heme-cisteínato, estando presente em todas as formas de vida (plantas, fungos, bactérias e mamíferos). Esta família de enzimas desempenha papel chave no processamento de compostos de origem endógena, como colesterol, hormônios esteróides e ácidos graxos, bem como compostos de origem exógena, como drogas, aditivos de alimentos, componentes de cigarros, pesticidas e produtos químicos que penetram no organismo pelas formas alimentares ou absorção pela pele, convertendo-os em metabólitos hidroxilados, solúveis em água, os quais são facilmente excretados sem causar danos ao organismo [3,9-10].

O complexo porfirínico denominado de protoporfirina IX, o qual contém o íon ferro, está ligado ao envoltório proteico da enzima (ligante axial cisteínato) e é o responsável pela atividade catalítica desempenhada pelo citocromo P-450 [9,11].

Estas enzimas são denominadas também de monooxigenases e são capazes de catalisar a inserção de um átomo de oxigênio, proveniente do oxigênio molecular, para diferentes substratos orgânicos, enquanto o segundo átomo de oxigênio é reduzido a uma molécula de água, utilizando para isto dois elétrons do NADPH.



Equação 1.3.1

O citocromo P-450 catalisa inúmeras reações, tais como a hidroxilação de ligações carbono hidrogênio saturadas, a epoxidação de duplas ligações, O-desalquilação, N-desalquilação, dentre outras [9-11].

A Figura 3 exemplifica o ciclo catalítico proposto para o citocromo P-450 através de estudos espectroscópicos envolvendo sistemas modelos sintéticos e sistemas biológicos [3-4,10-11]. Inicialmente observa-se a redução do metal do estado férrico (Fe^{III}) para o estado ferroso (Fe^{II}) através da transferência de um elétron da enzima citocromo redutase (espécie 1 para 2). Em seguida ocorre a ligação da molécula de oxigênio ao metal (espécie 3), a qual na sequência é protonada (espécie 5) gerando, após uma segunda protonação, uma molécula de água e formando a espécie ativa metal oxo de alta valência (espécie 6) capaz de promover a transferência do átomo de oxigênio para o substrato levando a sua oxidação [3-4,9-12].

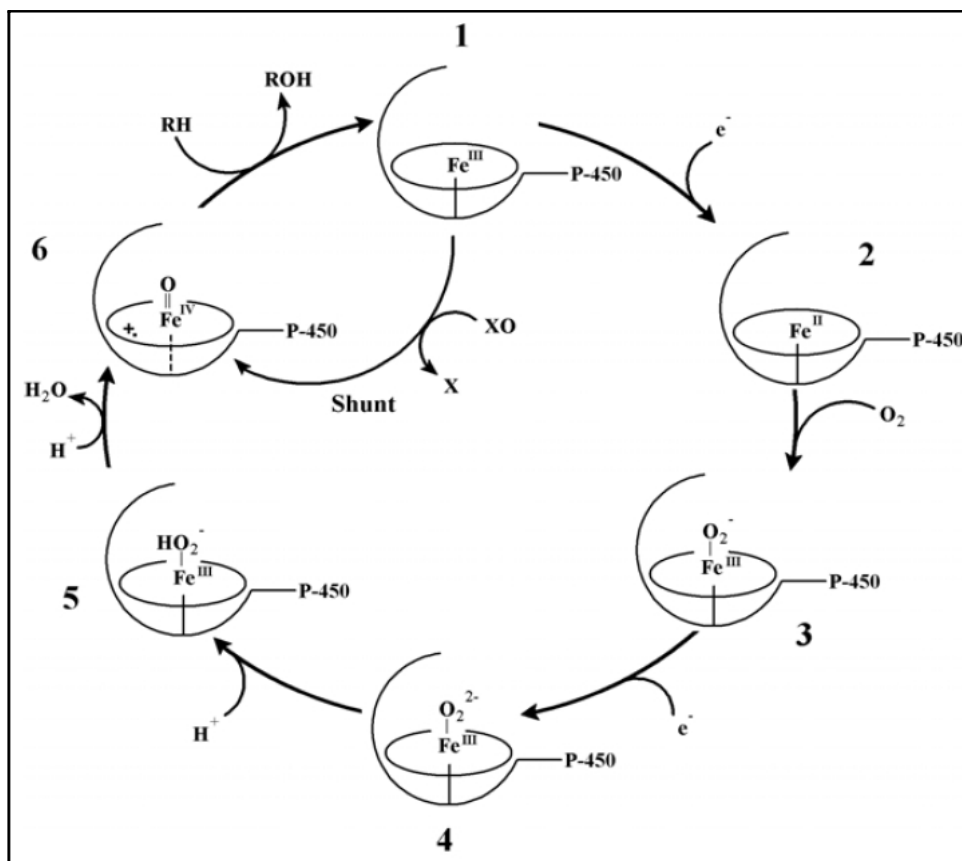


Figura 3: Representação esquemática do mecanismo proposto para o citocromo P-450 em reações de oxidação [Figura extraída da referência 12].

Em sistemas modelo, utilizando metaloporfirinas sintéticas, e doadores de oxigênio tais como iodosilbenzeno, a espécie catalítica ativa, um complexo radical ferril porfirina π -cátion, $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$, pode ser obtida sem necessidade de previa redução do ferro II, onde a espécie 1 pode ser transformada diretamente na espécie 6 (Figura 3). A reação fisiológica, no entanto, requer a ligação do dióxigênio [3-4,9-12].

1.4- Metaloporfirinas sintéticas

Metaloporfirinas sintéticas, principalmente complexos de Fe^{III} e Mn^{III} porfirinas, na presença de um oxidante químico, tal como iodosilbenzeno ou peróxido de hidrogênio, tem se mostrado catalisadores eficientes e seletivos em reações de oxidação de substratos orgânicos, mimetizando a ação do citocromo P-450 [10,13-14]. Contudo, dependendo da sua estrutura, metaloporfirinas sintéticas podem sofrer também rápida degradação oxidativa sob as condições de oxidação utilizadas, como pode ser observado na Figura 4.

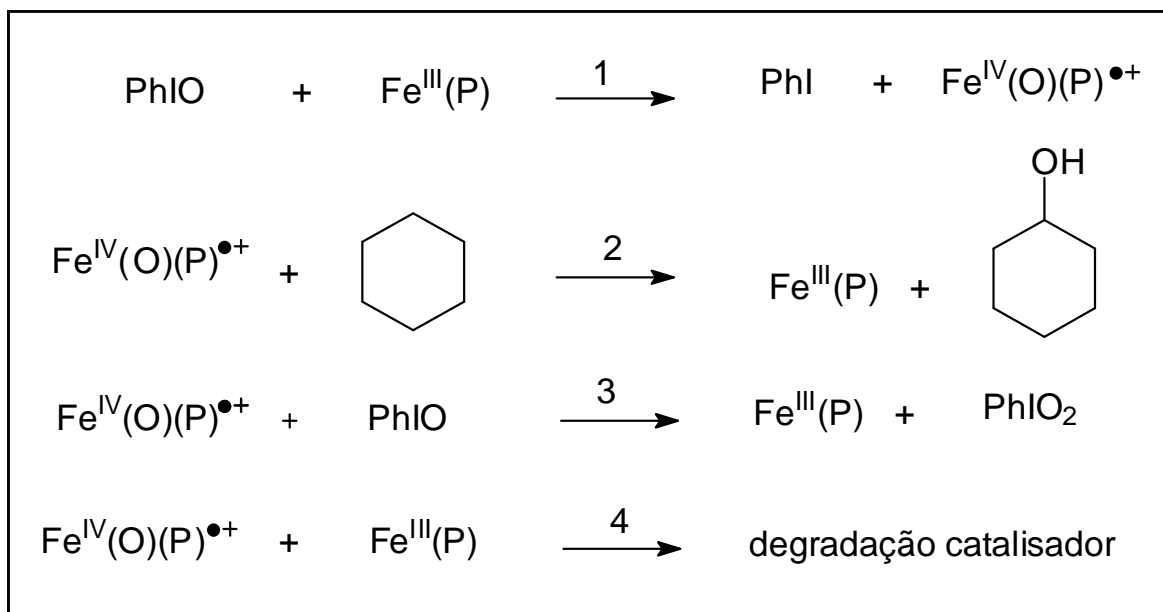


Figura 4: Mecanismo para a hidroxilação de cicloexano por PhIO e Fe^{III} porfirina e possíveis reações competitivas [15-16].

Dados espectroscópicos [11] tem sugerido que a etapa 1 do ciclo catalítico utilizando ferro porfirinas e iodosilbenzeno em reações de oxidação, envolve a transferência de oxigênio de iodosilbenzeno para a Fe^{III} porfirina, gerando o intermediário ativo ferril porfirina π -cátion, $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$, (Figura 4, etapa 1). As três etapas seguintes (Figura 4) envolvem reações competitivas deste intermediário, onde a reação desta espécie com cicloexano leva ao cicloexanol e a regeneração da molécula de Fe^{III} para posterior reação (etapa 2). A reação com iodosilbenzeno gera iodoxibenzeno (etapa 3) ou ainda reações com moléculas do próprio catalisador ocasionando sua degradação (etapa 4) [15-16].

Como já foi comentado, na busca por porfirinas mais resistentes a ataques oxidativos, dimerizações e principalmente capazes de melhor estabilizar a espécie intermediária ativa, foram desenvolvidas e sintetizadas diferentes estruturas de porfirinas através da modificação nos substituintes fenila localizados nas posições meso do anel. As modificações mais significativas e eficazes foram alcançadas com as porfirinas de 2ª geração, com a introdução de substituintes volumosos (tais como metilas e halogênios), a fim de evitar a dimerização das metaloporfirinas em solução, e com a introdução de substituintes com capacidade de retirar a densidade eletrônica (halogênios e grupos nitro) minimizando a degradação oxidativa. Outra estratégia mais recentemente utilizada é a imobilização destes complexos em suportes inorgânicos [1,3-4,12,15,17-18].

Compostos inorgânicos rígidos e inertes tais como, sílica gel, argilas, compostos lamelares sintéticos, e zeólitas têm sido extensivamente investigados como matrizes para a imobilização de metaloporfirinas. Estes materiais apresentam alta estabilidade a

reações de degradação oxidativa, um fato que permite seu uso em processos de oxidação. Além disso, a estrutura da matriz pode prover seletividade inusitada nas reações de catálise, além de minimizar reações secundárias de inativação do catalisador [19]. A imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos leva também a fácil recuperação do catalisador do meio de reação permitindo sua reutilização, o que pode tornar o processo economicamente viável [19-21].

Um dos compostos mais baratos e versáteis que podem ser utilizados como suportes inorgânicos para a imobilização de catalisadores, como as metaloporfirinas, é a sílica.

1.5- Sílica gel

A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (Figura 5) [2,9,22].

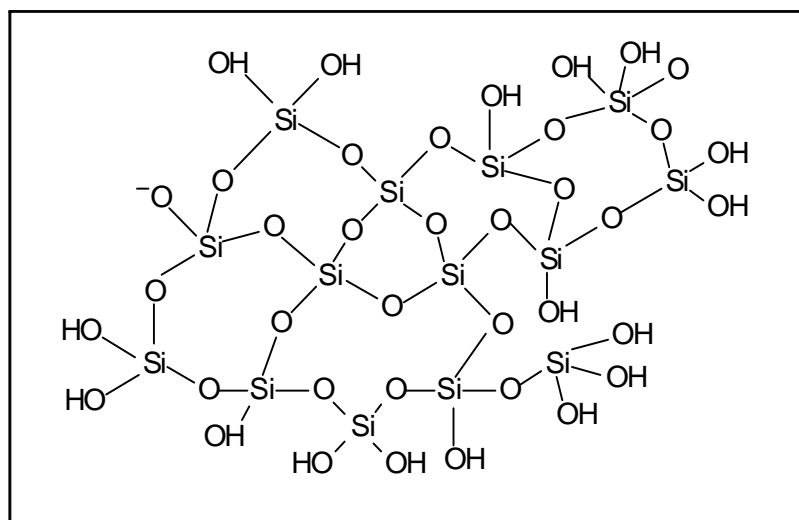


Figura 5: Representação da ligação dos átomos na sílica amorfa [Figura extraída da referência 9].

O processo sol-gel para a obtenção de sílica tem sido um método bastante promissor para obter este sólido com grande pureza, em condições brandas de pressão e temperatura [23]. Por este motivo, cada vez mais se observa a utilização desta metodologia para a preparação e obtenção deste suporte para a imobilização de catalisadores.

O processo sol-gel é uma rota de síntese em condições muitas vezes brandas, pois requer baixa temperatura e pouco solvente. O termo sol é usado para definir dispersões de partículas coloidais em um líquido (diâmetro de 1 a 100 nm), enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas

coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [23].

O processo sol-gel, resumidamente falando, consiste de dois estágios: hidrólise e policondensação. No mecanismo de formação da rede polimérica apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação competem com a hidrólise, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [23-25].

Devido à baixa reatividade de tetraalcóxissilanos, a sua hidrólise é usualmente catalisada, usando como catalisador um ácido mineral ou uma base [25].

Uma das vantagens da utilização deste processo para a obtenção de sílica é a possibilidade de interferência no sistema como, por exemplo, através da metodologia de Stöber, na qual a utilização de amônia como catalisador para a reação de hidrólise de TEOS, bem como a proporção água:álcool:TEOS:amônia permite controlar ambos, a morfologia e o tamanho das partículas. O tamanho das partículas esféricas de sílica é uma função da concentração de água e amônia, o tipo de alcóxido de silício e álcool e a temperatura [2,25].

Do ponto de vista da imobilização de catalisadores, o uso de sílica obtida pelo processo sol-gel propicia ao catalisador um suporte rígido que inibe a formação de dímeros e outras interações indesejáveis, pela fixação da espécie catalítica ativa sobre a superfície do suporte [2,19,26].

1.6- Oxidação de substratos orgânicos

1.6.1- Alcanos

Hidrocarbonetos saturados estão entre os principais produtos da indústria petroquímica e são largamente usados como solventes e combustíveis. Contudo seu uso como material bruto é ainda um difícil problema no refino e indústria química, pois embora eles sejam rapidamente oxidados até total combustão a temperaturas elevadas, eles estão entre as mais difíceis moléculas de sofrer oxidação seletiva a produtos tais como alcoóis e cetona, em temperaturas baixas. Sendo assim, há um grande interesse por novos métodos para a oxidação seletiva da ligação não ativada C-H [15,27].

Em particular destaca-se o grande interesse industrial na obtenção dos produtos de oxidação do cicloexano (cicloexanol e cicloexanona) os quais são utilizados na produção de fibras têxteis de Nylon 6 e Nylon 6.6. Porém o processo industrial utilizado requer alta pressão e temperatura (~15 bar e ~150°C) e sal de cobalto (II) como catalisador, conduzindo a um rendimento de apenas 4% dos produtos desejados e uma seletividade

de 80%, sendo os outros 20% referentes a outros produtos formados como, por exemplo, ácido n-butírico, ácido n-valérico e ácido adípico que são provenientes da oxidação do álcool e da cetona formados no processo [15].

Em pesquisas acadêmicas tem-se observado que o uso de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação do cicloexano favorece a formação dos produtos álcool e cetona, com marcante seletividade para o álcool, em condições brandas, não havendo formação dos subprodutos observados na catálise com cobalto [15,28]. Portanto, a otimização de sistemas catalíticos de oxidação baseados nestes compostos, de tal forma a torná-los economicamente viáveis para sua aplicação industrial, motiva as pesquisas constantes e desafia os pesquisadores da área [3,17].

1.6.2- Alcenos

A oxidação de alcenos atrai muita atenção porque é amplamente usada na síntese de compostos orgânicos para a produção de compostos de grande interesse tais como, polímeros, a exemplo do poliuretano [29]. A oxidação catalisada por metais de transição utilizando hidroperóxidos de alquila é muito utilizada em escala industrial como, por exemplo, no processo conhecido como Halcon, onde a epoxidação do propileno pelo terc-butil-hidroperóxido (t-BuOOH) é catalisada por um composto de molibdênio [29].

Metaloporfirinas têm sido utilizadas em reações de oxidação de alcenos pois atuam como catalisadores seletivos e eficientes com uma grande variedade de oxidantes, como por exemplo, o iodosilbenzeno (PhIO), hipoclorito de sódio (NaClO), terc-butil-hidroperóxido (t-BuOOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio molecular. Atuam também como catalisadores em diferentes condições de reação, o que facilita a exploração de diferentes sistemas catalíticos de reação, tais como: sistemas bifásicos (explorando diferentes sistemas de solventes), catalisadores suportados ou não, temperaturas diferentes que podem levar a rendimentos e seletividades interessantes, condições de concentração diversas, o que facilita e reduz custos de muitos processos.

Porfirinas de manganês e ferro são as mais importantes representantes da classe das metaloporfirinas com atividade catalítica na oxidação de alcenos [30]. Para ambos os metais, a espécie de alta valência ferril ou manganil porfirina π -cátion é aceita como espécie intermediária ativa na reação de oxidação frente a diferentes substratos e doadores de oxigênio. Ferro porfirinas podem ser catalisadores altamente ativos na epoxidação de alcenos, no entanto a eficiência e seletividade obtida para o produto epóxido frente a outros possíveis produtos (como, por exemplo, os compostos alílicos) nem sempre são comparáveis aos resultados obtidos com manganês porfirinas [30].

Oxidantes contendo somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo abandonador tais como o iodosilbenzeno, podem transferir mais facilmente seus átomos de oxigênio para o complexo metálico. O PhIO é muito utilizado como oxidante em reações modelo de oxidação catalisadas por metaloporfirinas, pois este pode produzir mais facilmente a espécie ativa metal-oxo, suposta espécie catalítica envolvida também nos processos catalíticos do citocromo P-450 [11].

Em 1979 Groves e colaboradores publicaram o primeiro artigo com o uso de PhIO como simples doador do átomo de oxigênio na epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos, catalisada por $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{Cl}$, mimetizando a reação do citocromo P-450 [1,18].

Outros oxidantes como o peróxido de hidrogênio, que possuem dois átomos de oxigênio, durante o processo catalítico utilizando metaloporfirinas podem sofrer dois tipos de clivagem, homolítica e heterolítica. A clivagem heterolítica da ligação O-O conduz a formação da espécie catalítica ativa $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{*+}$, enquanto a clivagem homolítica leva a espécies radicalares como, por exemplo, RO^{\bullet} e a espécie $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{P}$ as quais são inativas em processos catalíticos ou conduzem a baixa seletividade [17,31]. Porém o peróxido de hidrogênio é um oxidante ambientalmente favorável, visto que forma somente água como subproduto. Diante deste cenário, observam-se na literatura muitos esforços na tentativa de utilização deste oxidante em sistemas contendo metaloporfirinas como catalisadores [32]. Porém, a geração de O_2 na decomposição de peróxido de hidrogênio pode ser um problema em escala industrial, o que é uma desvantagem perante o iodosilbenzeno.

1.7- Degradação de corantes

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um problema de grande preocupação ambiental.

Neste contexto, as indústrias têxteis se destacam por gerarem grandes volumes de efluentes. Estes efluentes quando não tratados podem apresentar cor intensa, porque aproximadamente 20% da produção total de corantes é perdida no meio ambiente durante a etapa de tingimento das fibras. Considerando-se ainda que mais de 50% da produção mundial de corantes orgânicos é utilizado nas indústrias têxteis, o tratamento inadequado dos efluentes que esta indústria produz pode alterar significativamente o ecossistema, como por exemplo, diminuindo a transparência das águas e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética.

Dentre os corantes utilizados na indústria têxtil, um dos mais preocupantes é aquele contendo grupos azo em sua estrutura química, visto haverem evidências na literatura do efeito carcinogênico que estes podem apresentar [33]. Sendo assim, o tratamento dos

resíduos oriundos do processo de tingimento representa uma preocupação e desafio constante para o químico e a indústria.

Corantes azos correspondem a 65% dos corantes utilizados na indústria têxtil, farmacêutica, alimentícia, cervejeira e cosmética [5]. A baixa reatividade destes compostos os torna resistentes a degradação microbiológica, que pode levar à completa mineralização.

No processo de degradação oxidativa destes corantes e considerando a preocupação com a proteção ambiental, o peróxido de hidrogênio é um oxidante desejável, pois não gera resíduos tóxicos: sob condições adequadas pode levar a completa mineralização do corante a CO_2 , água e compostos de nitrogênio (na forma de óxidos). Os corantes azóicos são caracterizados pela presença em sua estrutura de um ou mais grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$), geralmente ligados a dois grupos dos quais pelo menos um, mas geralmente os dois são aromáticos. A Figura 6 mostra um exemplo típico de um corante azo, o Laranja Reativo 16 [33-35].

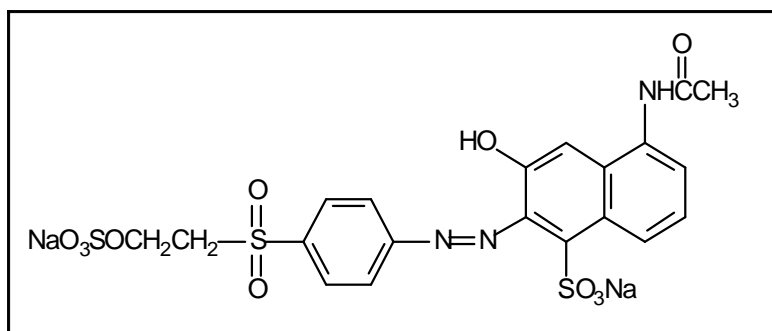


Figura 6: Estrutura representativa do corante Laranja Reativo 16 [Figura extraída da referência 35].

Visto serem as metaloporfirinas eficientes catalisadores de oxidação sob condições brandas de uma série de compostos orgânicos, atualmente estas vêm sendo estudadas como catalisadores na degradação de corantes [5,34,36].

2 – Objetivos

2.1- Objetivo geral

Síntese e caracterização da porfirina base livre, visando obter seus derivados metalados com ferro e manganês, que apresentem atividade catalítica em reações de oxidação de diferentes compostos orgânicos, tanto em catálise homogênea quanto em catálise heterogênea.

2.2- Objetivos específicos deste trabalho

- 1) Síntese e caracterização do ligante macrocíclico porfirínico (Figura 7) para obtenção de ferro porfirina e manganês porfirina.
- 2) Imobilização e caracterização de metaloporfirinas em sílica obtida pelo processo sol-gel via rotas ácida e básica.
- 3) Investigação da atividade catalítica das metaloporfirinas em solução e imobilizadas em sílica obtidas pelo processo sol-gel em reações de oxidação de substratos orgânicos.
- 4) Utilização da manganês porfirina imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel meio básico como catalisador na reação de degradação oxidativa do corante azo Laranja Reativo 16.

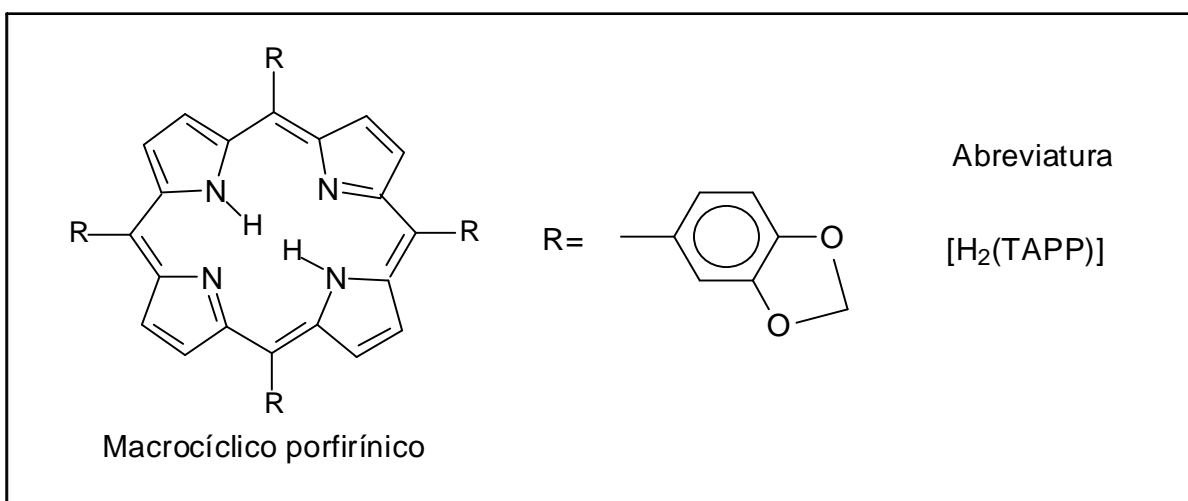


Figura 7: Estrutura da porfirina base livre utilizada neste trabalho: [5,10,15,20-Tetrakis (acetalfenilporfirina)] [H₂(TAPP)].

3 - Materiais e métodos

3.1- Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais deste trabalho

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau comercial ou analítico os quais estão listados abaixo:

Acetato de manganês tetra-hidratado $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – CRQ (99%)

Acetona – Vetec (99,5 %)

Acetonitrila – Synth P.A. – A.C.S. (99,5%)

Ácido Acético - Synth

Ácido Clorídrico (HCl) – Synth P.A. – A.C.S. (36,5%)

Ácido propiônico - Acros

Alumina – Carlo Erba

Cicloexano – Carlo Erba, A.C.S. (99,5%) puro

Cicloocteno – Aldrich (95%) puro. Foi purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra como fase estacionária, para retenção de contaminantes tais como peróxidos, antes da utilização.

Cloreto ferroso tri-hidratado – Aldrich (99%)

Clorofórmio (CHCl_3) – Vetec P.A. – A.C.S. (99,8 %)

Diclorometano (CH_2Cl_2) – Vetec (99,5%)

Etanol – Vetec (95%)

Iodosilbenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$) – 98% puro

Isopropanol – Vetec (99,5%)

Hidróxido de Amônio (NH_4OH) – Vetec (28%)

Metanol (CH_3OH) – Vetec (99,8%).

N,N – Dimetilformamida – P.A. (99,8%)

n – octanol – Aldrich (99,5%) puro

Peneiras moleculares (3 e 4 Å) – Merck. Utilizadas para secagem de solventes. Foram previamente ativadas em mufla a 300°C por um período de 3h e mantidas em dessecador a vácuo até o uso.

Pirrol – Aldrich (98 %), previamente destilado.

Piperonal (3,4 metilenodióxibenzaldeído) - Aldrich (99%)

Sílica gel – Acros Organics (0,035-0,070mm - com diâmetro de poro de 6 nm)

TEOS (tetraetilorto-silicato) - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – Acros Organics (98%)

Tetra cloreto de carbono – Merck (99%)

Tetraidrofurano (THF) – Nuclear P.A. – A.C.S. (99%)

3.2- Equipamentos de pequeno porte

Tabela 1: Equipamentos em geral.

Equipamento	Descrição/fabricação
Centrífuga de 1000 rpm	Centribio
Banho de Ultra-som	Ultrasonic cleaner – 1450 USC – UNIQUE
Mufla (0-1100°C)	EDG-CON3P
Balança analítica digital	Ohaus, carga máxima 202,0121g
Estufa 0-150°C	Neuoni
Evaporador rotatório	Fisatom
Manta de aquecimento e agitação	Fisatom/Quimis
Célula espectrofotométrica	quartzo com caminho óptico de 1,0 e 0,50 cm
Destilador	Quimis
Bomba a vácuo	Primar 10 ⁻⁴ torr.
Agitador Vortex	Certomat MV

3.3- Caracterização dos compostos

Análise de área superficial – As análises de área superficial, volume e tamanho de poro foram feitas utilizando o método BET, em nitrogênio como gás adsorvente, em um aparelho ASAP 2020 Micrometrics. As amostras foram previamente desaeradas por 1 hora a temperatura ambiente e a baixa pressão (50 mmHg). Esta análise foi realizada na Universidade de Franca – Franca, SP.

Análise Térmica (TG/DTA) - As amostras sólidas foram analisadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851, em nitrogênio (vazão 150 µL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ (na faixa de temperatura de 30 à 1000°C). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) Departamento de Geologia - UFPR.

Cromatografia a gás (CG) - Os produtos presentes nos extratos dos sobrenadantes das reações de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890A (detector de ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. A temperatura utilizada no injetor

foi de 200°C e do detector de 250°C. O método de análise utilizado foi o de programação de temperatura (Temperatura inicial 70°C, Temperatura final 200°C, com taxa de elevação de temperatura de 7°C min⁻¹). O modo de análise quantitativa utilizado foi o padrão interno (n-octanol).

Difratometria de raios X (pó) - As análises por difratometria de raios X (pó) foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda=1,5418$ Å) com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹, na geometria Bragg-Bretano de θ -2 θ (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de etanol que foi depositada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas.

Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis - Os espectros eletrônicos do ligante macrocíclico porfirínico e seus derivados metalados foram obtidos em solução de DMF e CHCl₃ utilizando um Espectrofotômetro Hewlett Packard-8452A-Diode Array. Os espectros eletrônicos qualitativos de UV-Vis de amostras sólidas foram registrados por refletância difusa, acondicionando a amostra (previamente macerada) em um porta-amostra circular confeccionado em teflon, utilizando um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100. A coleta dos dados foi retirada por esfera de integração.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro BIO-RAD, 3500 GX na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ usando pastilhas de KBr. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 32 scans.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) - A amostra foi dispersa em etanol com auxílio de um banho de ultra-som, a placa de amostra (suporte) foi mergulhada na solução de modo que as partículas do sólido ficassem retidas no pequeno disco. Após secagem, o disco foi colocado em um porta amostras e iniciou-se a análise por microscopia eletrônica de transmissão, utilizando um microscópio eletrônico de transmissão marca JEOL, modelo Jem-1200, com uma tensão de 100 KV.

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) – Medidas de RPE foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas acondicionadas em tubo de quartzo. Os espectros foram obtidos a 77K usando N₂ (líquido), em espectrômetro Bruker ESP 300E na banda-X (aproximadamente 9,5 GHz).

3.4- Sínteses e preparação dos compostos

3.4.1- Síntese da porfirina base livre [H₂(TAPP)]

A síntese da porfirina base livre foi efetuada seguindo a metodologia proposta por Adler e Longo [37], a qual já foi previamente utilizada por Nian [38]. Em um balão de 100 mL foi adicionado 3,4 metilenodióxibenzaldeído (6 g; 0,04 mol) e ácido propiônico (50 mL). Após iniciado o refluxo, adicionou-se pirrol (2,8 mL), previamente destilado. O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo a 141°C por 25 minutos, em condições aeróbicas. Em seguida, removeu-se o solvente por evaporação e o sólido obtido foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavando-o com CH₂Cl₂, o qual removeu toda a impureza presente no material, tais como polipirrol, restando no funil apenas a porfirina pura, de cor púrpura com 42% de rendimento. O material foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e FTIR.

3.4.2- Metalção da base livre [H₂(TAPP)] com Mn^{III} e Fe^{III}

A metalção da porfirina base livre foi efetuada seguindo a metodologia descrita por Adler e Longo [38,39]. A porfirina base livre (0,08 g; 1,0x10⁻⁴ mol) foi dissolvida em DMF e transferida para um balão de 3 bocas, acoplado a um sistema de refluxo. A solução foi desaerada e mantida sob atmosfera de argônio, sobre a manta de aquecimento e agitação. Após atingir aproximadamente 100°C, o sal de Mn^{II} ou Fe^{II} [Mn(CH₃COO)₂]·4H₂O ou FeCl₂·3H₂O - 5,0x10⁻⁴ mol) foi adicionado. Manteve-se refluxo a 100-120°C, agitação e atmosfera de argônio por 10 horas com manganês e 8 horas com ferro. O processo de metalção foi periodicamente acompanhado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando-se como eluente CH₃OH. O solvente DMF foi evaporado em evaporador rotatório, utilizando-se CH₂Cl₂ como solvente de arraste. Em seguida os sólidos obtidos foram purificados.

3.4.3- Purificação da metaloporfirina de Mn^{III} e Fe^{III}

Como a manganês porfirina apresentou-se insolúvel em água destilada, o sólido impuro da MnPor foi lavado várias vezes com água destilada e separado por centrifugação para remover o excesso de sal de manganês (II) utilizado na reação de metalção. O sólido impuro da FePor foi dissolvido em CH₂Cl₂ e submetido a centrifugação, onde o excesso de sal utilizado na metalção e possíveis hidróxidos e cloretos insolúveis formados precipitam. A FePor foi seca em evaporador rotatório,

dissolvida em CHCl_3 e lavada exaustivamente com água destilada em funil de separação, garantindo a total remoção do sal utilizado na metalação. Ambas as metaloporfirinas previamente purificadas foram secas em evaporador rotatório e submetidas à purificação por cromatografia em coluna (dimensão aproximadamente base de raio 2,5 cm e altura de 30 cm) preparada contendo como fase estacionária a sílica-gel. As MPor foram dissolvidas em uma pequena quantidade de CH_2Cl_2 , utilizando-se de um banho de ultra-som para garantir a completa solubilização. Utilizou-se como eluentes CH_2Cl_2 , para remover resíduos da porfirina base livre, CH_3OH e uma mistura CH_3OH :ácido acético (9:1), respectivamente. Para as duas MPor, as duas últimas frações apresentaram espectro eletrônico iguais, sendo então unidas, contendo as MPor puras. O processo de purificação foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis. Os sólidos foram secos em evaporador rotatório, onde obteve-se um sólido verde da MnPor com 96% de rendimento (0,091 g) e um sólido marrom avermelhado da FePor com 98% de rendimento (0,087 g). Os sólidos foram caracterizados por UV-Vis, FTIR e RPE.

3.4.4- Monomerização da FePor

Como a FePor sofreu dimerização durante o processo de metalação, esta foi tratada com HCl [11]. A uma solução de concentração conhecida da FePor em CH_3OH , adicionou-se HCl (0,1 mol/L) lentamente até que o espectro eletrônico da solução apresentasse as bandas características da FePor monômera. O sólido monomerizado foi lavado exaustivamente com água até a obtenção de pH neutro, seco em evaporador rotatório e caracterizado por UV-Vis, FTIR e RPE.

3.4.5- Determinação do coeficiente de absortividade molar das porfirinas e metaloporfirinas

Preparou-se uma solução estoque da porfirina [$\text{H}_2(\text{TAPP})$] ou metaloporfirinas MnPor e FePor utilizando-se o solvente adequado. Estas soluções foram diluídas e analisadas em células espectrofotométricas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. A partir dos dados de absorbância obtidos nos espectros registrados, calculou-se os valores de absortividades molares (ϵ) dos compostos em determinados comprimentos de onda, utilizando-se a lei de Lambert-Beer.

3.4.6- Imobilização das metaloporfirinas de manganês e ferro na sílica obtida pelo processo sol-gel

3.4.6.1- Método sol-gel hidrolítico básico

Os catalisadores SGBMn e SGBFe foram preparados seguindo a metodologia descrita por Stöber [40]. Em um erlenmeyer de 100 mL adicionou-se respectivamente: 2 mL de TEOS, 1,4 mL de isopropanol, 150 μ L de hidróxido de amônio (28%), 10 mg ($1,10 \times 10^{-5}$ mol) de MnPor ou ($1,13 \times 10^{-5}$ mol) da FePor dissolvidas em uma pequena quantidade de metanol e 7,8 mL de H₂O destilada. Manteve-se agitação magnética a 40°C por 30 minutos. Após observar-se a formação de um precipitado, a suspensão foi deixada em repouso até secar a uma temperatura aproximada de 50°C durante aproximadamente 30 dias. Os sólidos vítreos obtidos foram grosseiramente quebrados quando necessário, envoltos em papel de filtro qualitativo, e lavados exaustivamente em sistema Soxhlet com CH₃OH e CH₂Cl₂. Observou-se uma cor verde no extrato de lavagem da MnPor e uma cor marrom avermelhada no extrato de lavagem da FePor, os quais foram avolumados e analisados por espectroscopia UV-Vis para determinação da concentração da MPor (MnPor ou FePor) retirada do suporte vítreo durante o processo de lavagem. Através das análises quantitativas de UV-Vis destes extratos de lavagem determinou-se a taxa de imobilização de MPor no suporte. Os sólidos vítreos obtidos foram secos em estufa a aproximadamente 70°C e posteriormente caracterizados por UV-Vis, FTIR, RPE, DRX, TG/DTA, MET e Área Superficial. O mesmo procedimento foi feito na ausência de MPor visando obter-se o sólido de sílica gel puro (SGB) que foram usados como controle nos processos catalíticos, sendo obtido 0,530 g de sílica gel (sólido branco) neste procedimento.

3.4.6.2- Método sol-gel hidrolítico ácido

Os catalisadores SGAMnL, SGAMnR, SGAFel e SGAFer foram preparados seguindo a seguinte metodologia: Em um erlenmeyer de 100 mL pesou-se 10 mg ($1,10 \times 10^{-5}$ mol) de MnPor ou ($1,13 \times 10^{-5}$ mol) de FePor e adicionou-se 15 mL de THF. As MPor apresentaram-se totalmente solúveis neste solvente. Em seguida, adicionou-se 3 mL de TEOS e 1 mL de água destilada com uma gota de uma solução de HCl (6 mol/L) [41]. A solução formada foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 1 hora. Posteriormente SGAMnL e SGAFel foram mantidos em repouso até secar a uma temperatura aproximada de 50°C durante aproximadamente 15 dias, enquanto SGAMnR e SGAFer foram secos na estufa a aproximadamente 70°C por 1 dia. Os sólidos vítreos

formados foram envoltos em papel de filtro qualitativo, e lavados exaustivamente em sistema Soxhlet com CH_3OH e CH_2Cl_2 . Observou-se uma cor verde nos extratos de lavagem de MnPor e uma cor marrom avermelhada nos extratos de lavagem de FePor, os quais foram avolumados e analisados quantitativamente por espectroscopia na região do UV-Vis para determinação da concentração da MPor (MnPor ou FePor) retirada do suporte vítreo durante o processo de lavagem. Através das análises quantitativas de UV-Vis destes extratos de lavagem determinou-se a taxa de imobilização de MPor no suporte. Os sólidos vítreos obtidos foram secos em estufa a aproximadamente 70°C e posteriormente foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, RPE, DRX e TG/DTA. O mesmo procedimento foi feito na ausência de MPor visando obter-se o sólido de sílica gel puro (SGA) que foi usado como controle nos processos catalíticos, sendo obtido 0,993 g de sílica gel (sólido amarelo) neste procedimento.

3.4.7- Processos catalíticos

As atividades catalíticas de MnPor e FePor bem como dos sólidos obtidos na sua imobilização em sílica através do processo sol-gel (meio ácido e básico) foram investigadas na oxidação dos substratos cicloocteno e cicloexano bem como do corante Laranja Reativo 16.

3.4.7.1- Catálise em meio homogêneo

As metaloporfirinas MnPor e FePor foram utilizadas como catalisadores em reações homogêneas. Foram utilizados cicloocteno e cicloexano como substratos, iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio e como solvente uma mistura de CH_2Cl_2 e CH_3CN na proporção 1:1. Diversas proporções de catalisador:PhIO:substrato (1:10:1000, 1:50:1000, 1:100:1000, 1:10:5000, 1:50:5000) foram investigadas buscando encontrar a condição ideal de catálise. A temperatura ambiente foi adotada como padrão e o tempo de reação investigado foi de 1 hora.

As reações foram efetuadas pesando-se em pequenos frascos de 2 mL (Wheaton) o catalisador (MnPor ou FePor) e a massa correspondente de PhIO. Os sólidos foram desaerados com argônio por aproximadamente 15 minutos, para a eliminação do O_2 e acrescidos da mistura de solventes (CH_2Cl_2 : CH_3CN) e do substrato, devidamente desaerados. O frasco foi fechado, e a reação mantida na ausência da luz, sob agitação magnética, atmosfera inerte, e a temperatura ambiente em um banho de água por tempos controlados. Ao término do tempo de reação, uma solução de sulfito de sódio saturada (Na_2SO_3) em CH_3CN foi adicionada para inibir a ação do doador de oxigênio, cessando

assim a reação. Em seguida, adicionou-se 100 μL de CH_3OH para solubilizar o excesso de PhIO restante na reação e o conteúdo foi transferido para um balão de 2 mL e avolumado com a mistura de solventes. A 150 μL da solução extraída, adicionou-se 30 μL de uma solução de padrão interno (n-octanol $9,63 \times 10^{-3}$ mol/L) e 350 μL da mistura de solventes. Alíquotas desta solução contendo os produtos da reação e o padrão interno foram analisadas por CG, e a quantificação dos produtos de reação foi efetuada utilizando-se o método de padronização interna.

Para o substrato cicloexano também foi realizado estudos sobre a influência do tempo no rendimento das reações com o objetivo de determinar o tempo ideal de reação. Utilizou-se para isso a proporção 1:10:5000 (catalisador:PhIO:cicloexano). Os tempos de reação investigados foram de 15, 30, 45, 60, 120, 360, 720, 1440 e 2880 minutos.

Foram efetuadas também reações controle (na ausência do catalisador).

Quando cicloocteno foi utilizado como substrato, por se tratar de um substrato mais passível a oxidação, adotou-se um procedimento de purificação, onde se utilizou uma coluna cromatográfica preenchida com alumina neutra, para retenção de contaminantes antes da utilização.

3.4.7.2- Catálise em meio heterogêneo

Os compostos obtidos da imobilização das metaloporfirinas em sílica pelo processo sol-gel meio ácido e básico foram utilizados como catalisadores em reações heterogêneas: SGBMn, SGBFe, SGAMnL, SGAMnR, SGAFel e SGAFer.

Foram utilizadas condições semelhantes as utilizadas na catálise homogênea, partindo da proporção otimizada de catalisador:PhIO:substrato de 1:10:5000.

As reações foram efetuadas pesando-se em pequenos frascos de 2 mL (Wheaton), o catalisador vítreo pulverizado em um almofariz com pistilo (MPor imobilizada no suporte) e a massa correspondente de PhIO. Ao término do tempo de reação, adicionou-se uma solução saturada de Na_2SO_3 em CH_3CN . Em seguida adicionou-se 100 μL de CH_3OH para solubilizar o excesso de PhIO restante na reação. A suspensão de reação foi submetida à centrifugação e o sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 2 mL, o sólido foi lavado três vezes com 200 μL da mistura de solventes, sendo recolhido e adicionado ao balão de 2 mL que foi posteriormente avolumado também com a mistura de solventes. Transferiu-se então uma alíquota (500 μL) desta solução para um frasco de análise e adicionou-se 30 μL da solução do padrão interno (n-octanol $9,63 \times 10^{-3}$ mol/L). Alíquotas desta solução contendo os produtos da reação e o padrão interno foram analisadas por CG para posterior cálculo do rendimento de cada reação.

Foram efetuadas também, reações controle, utilizando os sólidos SGA e SGB nas mesmas condições utilizadas.

Após utilização nas reações catalíticas, os sólidos foram lavados em extrator Soxhlet com água destilada, CH_3OH e a mistura de solventes CH_3CN e CH_2Cl_2 na proporção 1:1, e secos na estufa a aproximadamente 70°C para posterior reutilização nas reações de oxidação.

3.4.8- Oxidação do corante azo Laranja Reativo 16

Foram preparadas soluções aquosas de partida com concentração conhecida do corante Laranja Reativo 16 ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Na}_2\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_{11}$) (LR-16) de onde se retiraram alíquotas para a preparação das amostras para reação.

Inicialmente foi investigada a atividade catalítica do sólido SGBMn, na proporção em quantidade de matéria igual a 1:10.000:1 (catalisador:oxidante:corante). Da solução de partida do corante contendo $4,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, coletou-se uma alíquota de 1 mL contendo $4,05 \times 10^{-7} \text{ mol}$, a qual foi transferida para um tubo de ensaio e adicionou-se o oxidante peróxido de hidrogênio (solução 30%) ($4,05 \times 10^{-3} \text{ mol}$). Na sequência, foi adicionado o catalisador ($4,05 \times 10^{-7} \text{ mol}$). O tubo foi completado com água destilada para um volume de 5 mL. As reações foram agitadas constantemente com auxílio de um agitador Vortex e a suspensão foi centrifugada por 1 minuto.

O acompanhamento da degradação oxidativa do corante em cada reação foi feito através da espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis pelo acompanhamento da redução da banda de absorção típica do corante (492 nm) em intervalos de 15 minutos na primeira hora, 30 minutos na segunda hora, e após 48 horas.

Foram feitas reações de maneira semelhante a já descrita nas proporções em quantidade de matéria de 1:10.000:10 e 1:10.000:100 (catalisador:oxidante:corante).

Foram efetuadas também reações controle de oxidação do corante na ausência do catalisador, nas mesmas condições experimentais e proporções de quantidade de matéria descritas.

3.4.9- Determinação por UV-Vis da proporção ideal de oxidante (PhIO) para as reações de catálise

Foi realizado um estudo espectrofotométrico com soluções de MnPor e FePor a fim de identificar a proporção ideal de oxidante (PhIO) a ser utilizada nas reações de catálise em meio homogêneo, utilizando-se do seguinte procedimento: foram preparadas soluções de MPor ($5,54 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) e adicionadas proporções crescentes de oxidante

(PhIO) aos frascos de reação (1:1, 1:5, 1:10 até atingir a proporção 1:100 MPor:PhIO). O meio de reação foi agitado constantemente com agitador magnético por 10 minutos e centrifugadas por 2 minutos, registrando-se os espectros eletrônicos dos sobrenadantes.

Foram feitas reações com ambos os catalisadores de maneira semelhante a já descrita, adicionando-se substrato (cicloexano) no meio de reação, onde utilizou-se das proporções de quantidade de matéria 1:x:1000 e 1:x:5000 (catalisador:oxidante:substrato, onde x representa a quantidade variável de oxidante), visando verificar se o anel porfirínico torna-se mais resistente ao oxidante na presença do substrato (x = 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 100).

4- Resultados e discussão

4.1- Síntese e caracterização da porfirina base livre [H₂(TAPP)]

A síntese da porfirina base livre [H₂(TAPP)] envolveu a condensação de pirrol com 3,4-metilenodioxibenzaldeído (piperonal), sob refluxo em ácido propiônico à 141°C (Figura 8). Em tal reação, seguindo a metodologia de Adler e Longo, não é necessário a adição de um reagente que faça o papel de oxidante na reação, sendo esta função exercida pelo oxigênio do ar. Tal procedimento levou à obtenção de 42% da porfirina base livre desejada após purificação [38].

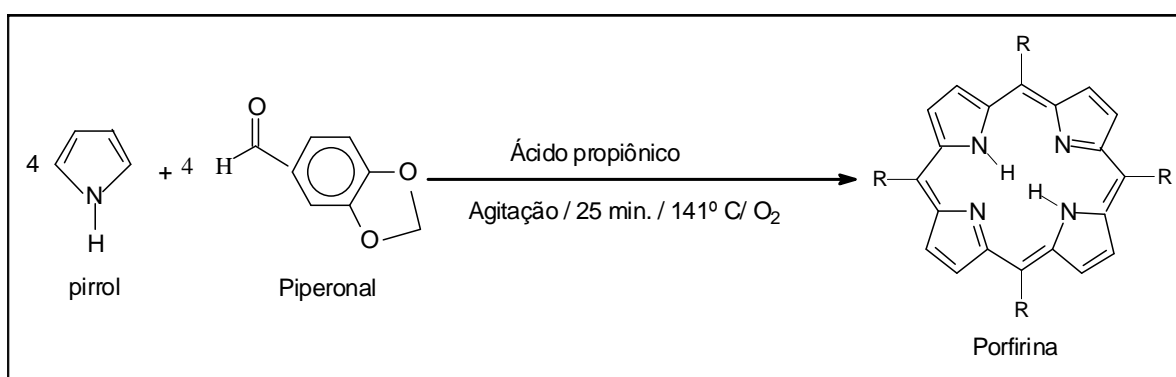


Figura 8: Reação de formação da porfirina [H₂(TAPP)] seguindo a metodologia de Adler e Longo [37-38].

4.1.1- Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

No espectro eletrônico da solução em DMF da porfirina base livre [H₂(TAPP)] (Figura 9) observam-se as bandas típicas de porfirina base livre: a banda Soret em 422 nm e as 4 bandas Q entre 480-700 nm. Estas bandas apresentam grande intensidade e são observadas devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico [7,9,38,42].

Porfirinas com simetria D_{2h} possuem os orbitais HOMO e HOMO -1 com simetrias b_{1u} e a_{1u} respectivamente e os orbitais LUMO e LUMO +1 com simetrias b_{2g} e b_{3g} [7,43]. Em porfirinas com simetria D_{2h} como, por exemplo, a [H₂(TPP)], a banda Soret é resultado da transição a_{1u}(π) \rightarrow b_{2g} e as bandas Q ocorrem devido às transições eletrônicas que envolvem os estados vibracionais do estado eletrônico fundamental b_{1u} e os estados eletrônicos excitados (b_{2g} e b_{3g}) [44].

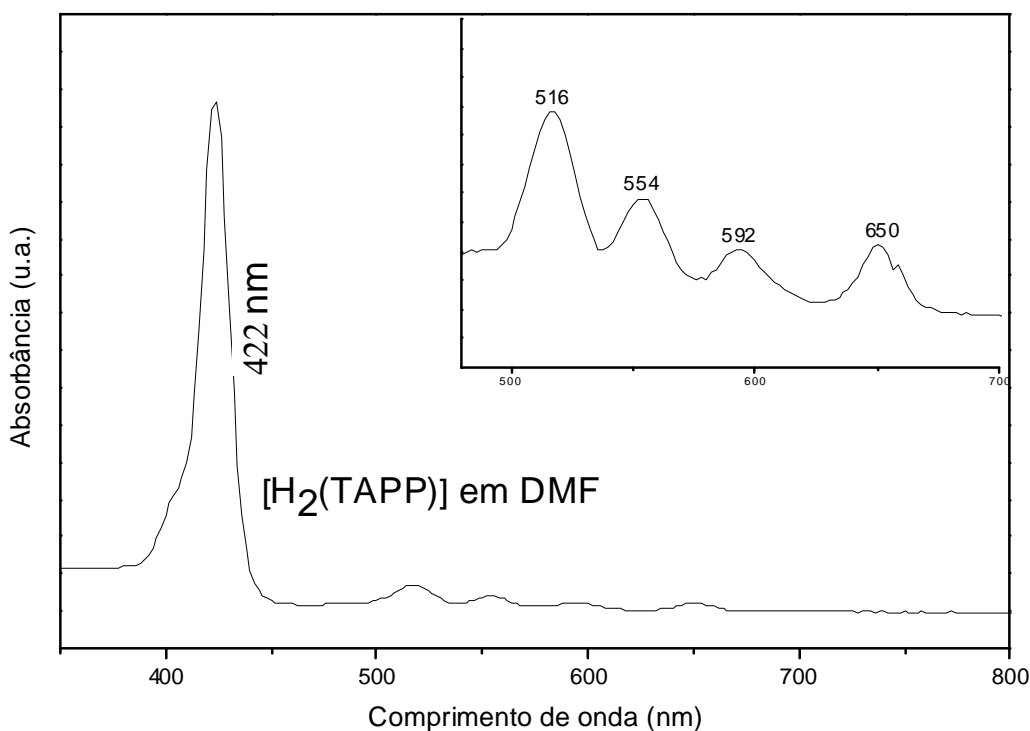


Figura 9: Espectro de UV-Vis da solução da porfirina base livre $[H_2(TAPP)]$ em DMF.

As absorptividades molares em DMF determinadas para este composto estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Absorptividade molar da porfirina base livre $[H_2(TAPP)]$ em DMF.

Base Livre	$\epsilon (L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$				
$[H_2(TAPP)]$	$2,8 \times 10^5$ (422 nm)	$1,3 \times 10^4$ (516 nm)	$7,8 \times 10^3$ (554 nm)	$4,3 \times 10^3$ (592 nm)	$4,6 \times 10^3$ (650 nm)

4.1.2- Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A porfirina base livre foi analisada também pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A Figura 10 apresenta o espectro vibracional na região de 4000 a 500 cm^{-1} e a Figura 11 na região de 2000 a 500 cm^{-1} .

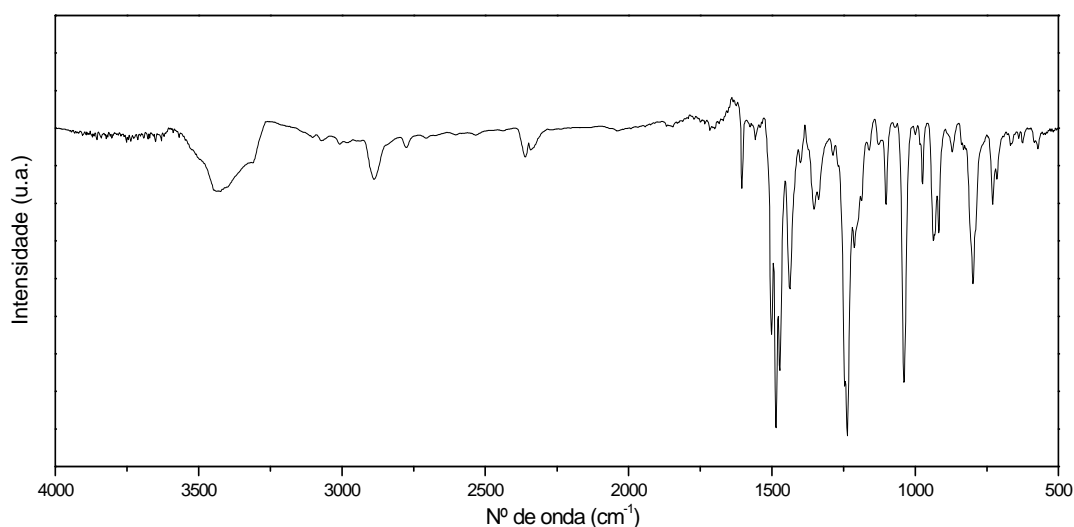


Figura 10: Espectro de infravermelho registrado com a porfirina base livre [H₂(TAPP)] preparada em pastilha de KBr (4000 a 500 cm⁻¹).

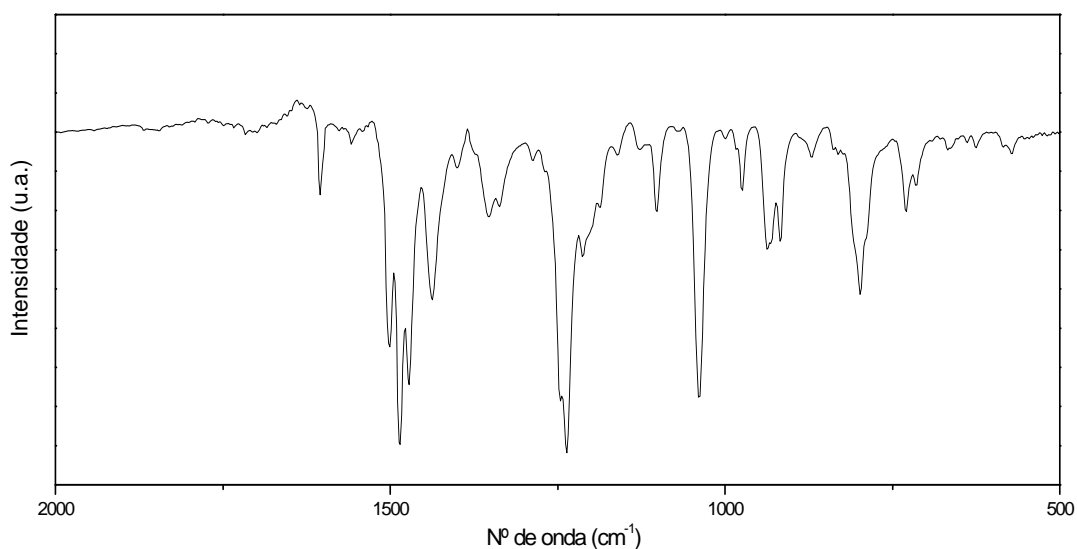


Figura 11: Espectro de infravermelho registrado com a porfirina base livre [H₂(TAPP)] preparada em pastilha de KBr (2000 a 500 cm⁻¹).

Porfirinas base livre apresentam bandas típicas no FTIR tais como 1600 cm⁻¹ deformação angular simétrica no plano de N-H do anel pirrólico; 670 cm⁻¹ deformação angular C-H do grupo fenila; a deformação axial simétrica C-O-C em 1038 cm⁻¹ e a deformação axial assimétrica C-O-C em 1237 cm⁻¹. As duas últimas são provenientes do grupo acetal na posição meso do anel porfirínico. Outras bandas estão relatadas na Tabela 3.

Tabela 3: Atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho da porfirina base livre [H₂(TAPP)].

[H ₂ (TAPP)] (cm ⁻¹)	Atribuições [38,45-48]
668	Deformação angular no plano C-H (grupo fenila)
729	Deformação angular C-H fora do plano
797	Deformação angular C-H fora do plano
936	Deformação C-H (Anel pirrólico)
1038	Deformação axial simétrica C-O-C (grupo acetal na posição meso do anel porfirínico)
1102	Deformação C-H no plano (anel porfirínico)
1237	Deformação axial assimétrica C-O-C (grupo acetal na posição meso do anel porfirínico)
1353	Deformação axial C-N (Grupo Amina)
1437	Deformação C-H
1470	Deformação axial C=C (grupo fenila)
1485	Deformação axial C=C (grupo fenila)
1503	Deformação axial C=C do anel
1560	Deformação axial C=C do anel
1602	Deformação angular simétrica no plano de N-H (anel pirrólico)
2886	Deformação axial C-H (pirróis)
3312	Deformação axial N-H

4.2- Metalação da porfirina base livre [H₂(TAPP)] com Mn^{III} e Fe^{III} [38]

DMF foi utilizado nos processos de metalação por ser um bom solvente para a maioria das porfirinas e sais de íons metálicos. Devido a seu ponto de ebulição elevado (153°C) pode facilitar a reação de inserção do íon metálico ao anel da porfirina base livre, visto que, dependendo do íon metálico, esta reação pode demandar maior quantidade de energia. Além disso, o DMF é um solvente fracamente básico e muito pouco coordenante.

Foi escolhido o acetato de manganês (II) devido à natureza básica do ânion que favorece a desprotonação dos átomos de nitrogênios pirrólicos do anel porfirínico auxiliando a metalação.

Foi escolhido o cloreto de ferro (II) devido à facilidade de liberação do íon metálico da esfera de coordenação quando comparado ao acetato o qual é mais estável.

Utilizaram-se sais divalentes no processo de metalação. Os íons de Mn^{III} e de Fe^{III} poderiam ser inseridos diretamente na cavidade do anel, pois apresentam raios menores (raios = 60 pm e 65 pm respectivamente), porém são inertes, enquanto que o Mn^{II} e Fe^{II} são mais reativos [9].

As porfirinas são ligantes macrocíclicos que apresentam intensa fluorescência vermelho-alaranjada sendo que, após submetidas ao processo de metalação, perdem esta propriedade (exceto metaloporfirinas de Mg^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Sn^{II} e Ba^{II}) [39,43,49]. Sendo assim, através da análise comparativa de CCD da porfirina base livre e da metaloporfirina sob luz UV ($\lambda=365$ nm), observa-se a perda gradual da fluorescência, com o aumento do tempo de reação, ou seja, com a inserção do íon metálico ao macrocíclico. A formação de complexos com íons metálicos paramagnéticos leva a um forte acoplamento spin-órbita, levando a total supressão da fluorescência [49].

Para acompanhar o processo de metalação, foram também registrados sucessivos espectros eletrônicos.

A ausência de fluorescência observada por CCD após o processo de metalação, bem como as características observadas nos espectros eletrônicos sugerem que pouca porfirina base livre restou após o processo de metalação. Este fato foi confirmado ao realizar-se a cromatografia em coluna, onde utilizando inicialmente como solvente CH_2Cl_2 , este arrastou uma pequena fração relativa aos resíduos da porfirina base livre presente no meio de reação. Em seguida, CH_3OH e uma mistura de CH_3OH :ácido acético (9:1) foram utilizados como eluentes para remoção da MPor retida na sílica, obtendo-se MnPor pura com 96% de rendimento (0,091 g) e FePor pura com 98% de rendimento (0,087 g). Obtivemos rendimentos nos processos de metalação com Mn e Fe 37% e 35%, respectivamente, superiores aos rendimentos obtidos por Nian [38]. Os sólidos puros obtidos foram caracterizados por espectroscopia de UV-Vis, FTIR e RPE.

4.2.1- Caracterização das metaloporfirinas

4.2.1.1- Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

As bandas Soret e Q encobrem a transição $d \rightarrow d$ característica dos metais de transição e da transferência de carga ligante-metal (TCLM) presentes nas

metaloportirinas, mas que apresentam intensidades menores [7,9]. Tal perfil espectral é observado na Figura 12b e Figura 13b. Com o processo de metalação é esperada uma redução de 4 para 3 bandas Q. Quando o íon metálico se coordena aos átomos de N, a simetria da molécula aumenta, sendo assim, a redução de bandas no espectro eletrônico é causada pela mudança na simetria da molécula de D_{2h} para D_{4h} [7,9,44,49].

4.2.1.1.1- Manganês porfirina

A banda Soret típica de porfirinas é atribuída à transição de um elétron de um orbital a_{1u} para um orbital e_g^* ($a_{1u} \rightarrow e_g^*$), e as bandas Q são resultado da transição $a_{2u} \rightarrow e_g^*$, [7,43,50].

Após metalação da porfirina base livre com íons de manganês (III) observa-se três bandas Q, em 527 nm, 576 nm e 616 nm caracterizando o processo de metalação (Figura 12b), como reportado por Nian [38]. Além disso, observa-se o deslocamento da banda Soret para maior comprimento de onda (de 422 para 470nm) como característico de porfirinas de manganês (III) [38,50-51].

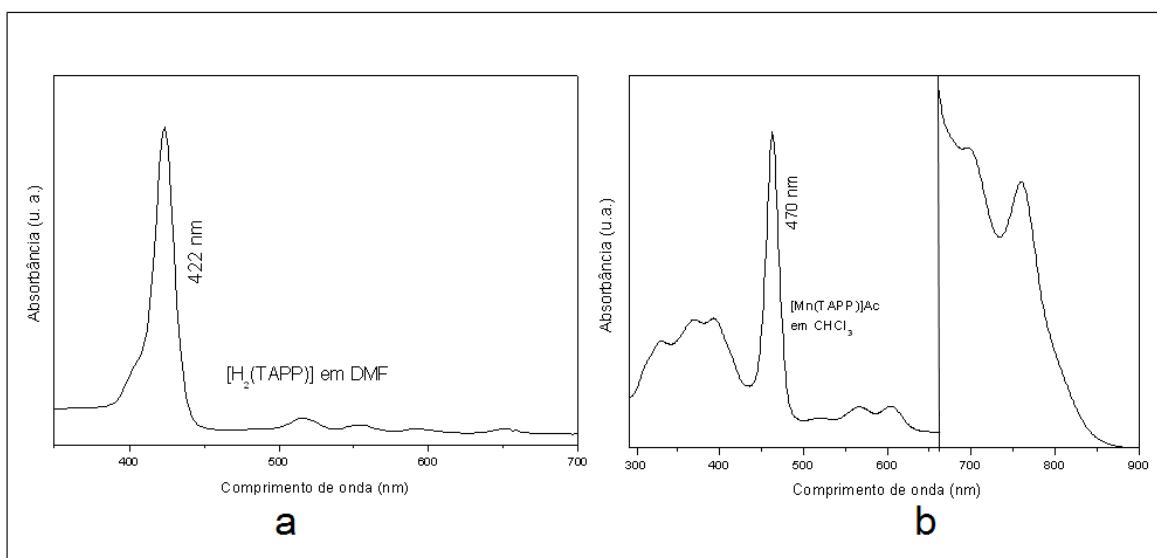


Figura 12: Espectros de absorção na região do UV-Vis (a) da base livre $[H_2(TAPP)]$ em DMF (b) MnPor em $CHCl_3$.

A transição que da origem à banda Soret normalmente não é muito perturbada com o processo de metalação, ou seja, os orbitais d provenientes do metal de transição e os orbitais π da porfirina estão fracamente interagindo, porém porfirinas de manganês são exceções a esta regra. Em decorrência do raio iônico adequado (60 pm), cátions de Mn^{III} se encaixam perfeitamente na cavidade do anel porfirínico. Assim, os orbitais d_{xz} e d_{yz} do

metal, são adequados em energia e simetria para interagir com o orbital e_g^* (π) da porfirina, causando uma sobreposição favorável [50].

Desta forma os orbitais do Mn^{III} perturbam o sistema π da porfirina, diminuindo a energia do orbital e_g^* da porfirina provocando a alteração no espectro de UV-Vis da Mn^{III} porfirina, onde ocorre o deslocamento da banda Soret para uma região de menor energia [38,49-50,52].

As bandas em 338, 377 e 402 nm são atribuídas a uma transição eletrônica de transferência de carga ligante metal (TCLM), $a_{1u}(\pi), a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(d\pi)$ [50,53]. Além destas, observam-se duas bandas de intensidade fraca em 696 e 760 nm atribuídas à transição de transferência de carga ligante metal $a_{1u}, a_{2u} \rightarrow e_g(d\pi)$, como é típico do espectro de manganês porfirinas [50,53].

Através do espectro eletrônico da manganês porfirina (Figura 12b) pode-se afirmar que o Mn estabilizou em seu estado de oxidação (III) no centro do anel porfirínico, pois Mn^{III} apresenta raio iônico de 60 pm adequado para ser inserido na cavidade do anel, o que torna esta espécie estável. A forte interação de Mn^{III} e a porfirina pode contribuir para a maior estabilidade quando comparada a metaloporfirina de Mn^{II} , com configuração d^5 spin alto, com o quinto elétron ocupando o orbital $d_{x^2-y^2}$. Isto implica que o Mn^{II} o qual apresenta raio de 83 pm estará fora do plano do anel porfirínico, e esta geometria não favorece ligação π entre o metal e a porfirina e como consequência o espectro eletrônico de Mn^{II} porfirina apresentaria a banda Soret próxima a 420 nm [9,50,53-54].

Pode-se observar ainda na Figura 12b que a manganês porfirina em solução não existe como dímero μ -oxo, pois no espectro eletrônico não há a presença de bandas a 353-358 nm característicos destes compostos, além disso, a espécie dimérica $(MnP)_2O$ exibe a banda Soret em 422 nm e as bandas provenientes da transição de transferência de carga ligante metal desaparecem [38,51,55].

4.2.1.1.2- Ferro porfirina

Após metalação da porfirina base livre com íons de ferro observam-se apenas duas bandas Q, uma em 573 nm e outra em 620 nm (Figura 13a). Groves e col. observaram bandas semelhantes para espécies diméricas de ferro porfirinas, onde duas moléculas de porfirina estão ligadas através de uma ponte μ -oxo entre os íons ferro [11,38,56]. Para confirmar a presença ou não de espécies diméricas, o complexo foi colocado em meio ácido [11] onde ocorre a protonação do oxigênio, seguida da clivagem da ligação com o ferro para estabilizar a carga positiva formada, monomerizando a ferro porfirina.

A Figura 13b mostra o espectro eletrônico obtido. Observam-se as bandas Q em 508 nm, 580 nm e 690 nm, caracterizando a formação do monômero de ferro [38,57].

Estas três bandas são típicas de porfirinas de Fe^{III} e a banda à aproximadamente 370 nm pode ser atribuída a formação de uma espécie pentacoordenada. Além disso, as bandas em 508 e 370 são típicas da coordenação do ligante cloro a FePor (FePor-Cl) [57-59].

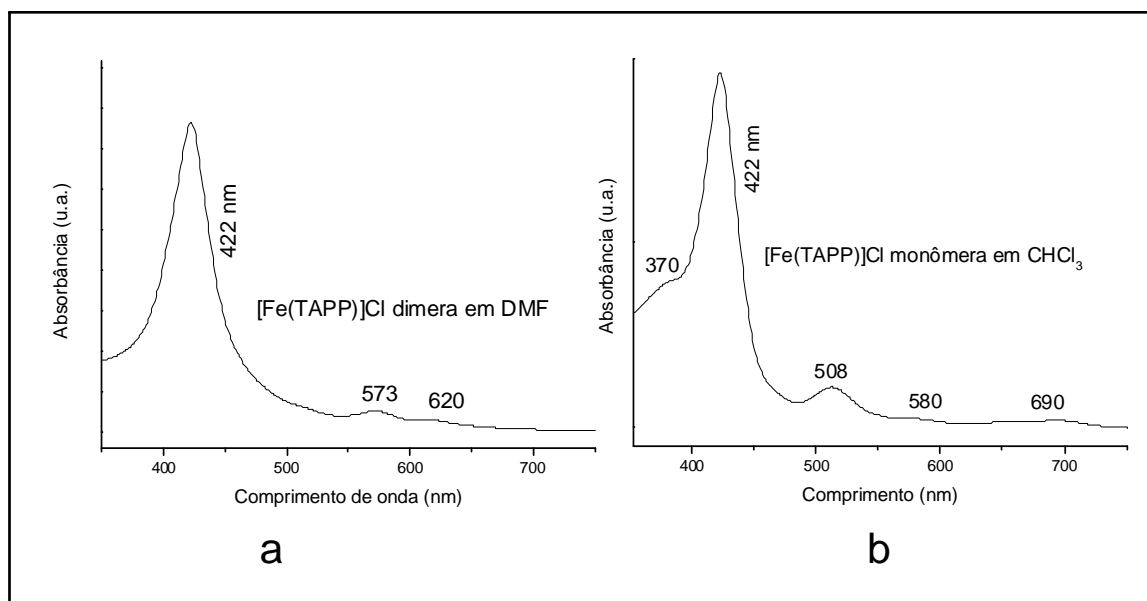


Figura 13: Espectro de absorção na região do UV-Vis da FePor (a) dímero em DMF (b) monômero em CHCl_3 .

Os valores de absorvidades molares determinados para os dois complexos em diferentes solventes, a fim de determinar a concentração de MPor imobilizada na sílica são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Absorvidades molares das MPor (MnPor ou FePor) em diferentes solventes.

Metaloporfirina	Solvente	$\epsilon (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$		
MnPor	DMF	$1,4 \times 10^4$ (468nm)	$1,3 \times 10^3$ (574nm)	$1,4 \times 10^3$ (614nm)
	CH_3OH	$1,7 \times 10^4$ (470nm)	$2,0 \times 10^3$ (570nm)	$1,7 \times 10^3$ (604nm)
	CH_2Cl_2	$1,8 \times 10^4$ (474nm)	$1,8 \times 10^3$ (578nm)	$1,9 \times 10^3$ (618nm)
FePor	CH_3OH	$9,5 \times 10^4$ (420 nm)	$9,0 \times 10^3$ (532nm)	$1,5 \times 10^3$ (682 nm)
	CH_2Cl_2	$1,1 \times 10^5$ (422 nm)	$1,0 \times 10^4$ (508nm)	$2,0 \times 10^3$ (690 nm)

A ausência da banda de transferência de carga ligante metal entre 300-400 nm, bem como a presença da banda Soret na região de 422 nm (em contraste com a banda das Mn^{III} porfirinas) podem ser consideradas como evidências da fraca interação entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} do metal com o orbital e_g^* da porfirina, pois este íon metálico não encaixa

completamente na cavidade do macrocíclico, o que resulta na complexação fora do plano [9,50].

4.2.1.2- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As metaloporfirinas foram analisadas também pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A Figura 14 apresenta os espectros vibracionais na região de 4000 a 500 cm^{-1} e a Figura 15 na região de 2000 a 500 cm^{-1} .

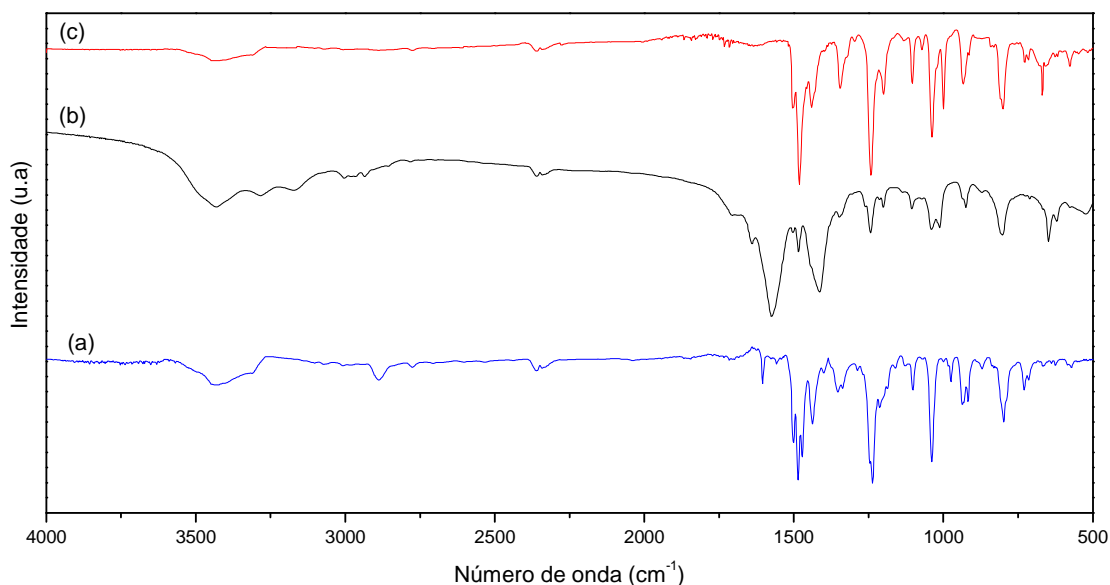


Figura 14: Espectro de infravermelho registrado com (a) Base Livre (b) MnPor (c) FePor preparadas em pastilha de KBr (4000 a 500 cm^{-1}).

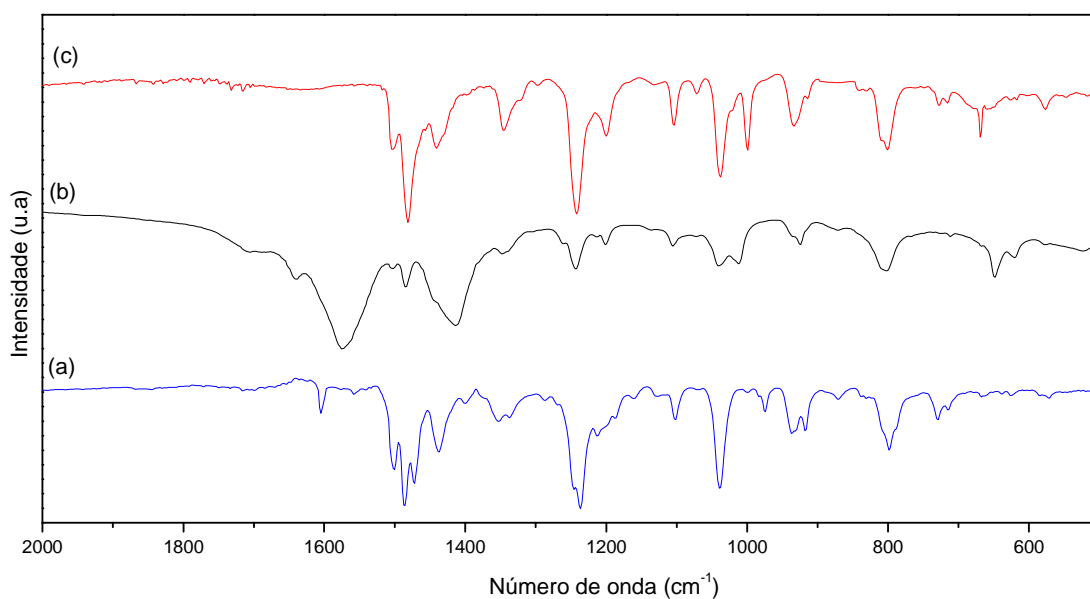


Figura 15: Espectro de infravermelho registrado com (a) Base Livre (b) MnPor (c) FePor preparadas em pastilha de KBr (2000 a 500 cm^{-1}).

Quando a porfirina forma complexos com íons metálicos ocorre o desaparecimento da banda proveniente da deformação angular simétrica no plano N-H (aproximadamente 1600 cm^{-1}). A ausência desta banda evidencia a coordenação do metal ao macrocíclico porfirínico [38,45]. Além destas, outras bandas são relatadas na Tabela 5.

Tabela 5: Atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho das MPor (cm^{-1}) mostrados nas Figura 14 e Figura 15.

MnPor (cm^{-1})	FePor (cm^{-1})	Atribuições [38,45-48]
520	577	Deformação angular fora plano C-H (grupo fenila)
647	667	Deformação angular no plano C-H (grupo fenila)
804	798	Deformação angular C-H fora do plano
924	936	Deformação C-H fora do plano (grupo fenila)
1010	1000	Deformação axial C=C
1040	1040	Deformação axial simétrica C-O-C do grupo acetal na posição meso do anel porfirínico
1106	1101	Deformação C-H no plano (anel porfirínico)
1201	1197	Deformação C-H no plano
1240	1242	Deformação axial assimétrica C-O-C do grupo acetal na posição meso do anel porfirínico
1412		Acetato como contra íon
1347	1343	Deformação axial C-N
	1439	Deformação C-H do anel
1486	1482	Deformação axial C=C grupo fenila
	1501	Deformação axial C=C grupo fenila
1574		Acetato como contra íon
1639		Deformação axial C=C do anel porfirínico
2997	2887	Deformação axial C-H pirróis

A ausência da banda na região de 865 cm^{-1} (Figura 15c) confirma que a ferro porfirina após tratada com HCl foi monomerizada, já que esta banda é característica de compostos de ferro μ -oxo [11].

Apesar da manganês porfirina apresentar banda de vibração na faixa de 790- 800 cm^{-1} típica de dímeros μ -oxo (Mn-O-Mn), o espectro eletrônico evidenciou que a MnPor apresenta-se na forma monomérica [60].

As bandas em 1412 e 1574 cm^{-1} no complexo MnPor são atribuídas aos grupos acetato (Figura 15b). A diferença de posicionamento destas bandas ($\Delta = 162 \text{ cm}^{-1}$) sugere, segundo Nakamoto, que o acetato pode apresentar-se como contra-íon ou como ponte entre dois centros metálicos [45]. No entanto, não foram encontrados relatos na literatura a respeito de metaloporfirinas diméricas contendo íons acetato em ponte o que leva a supor que o valor de $\Delta = 162 \text{ cm}^{-1}$ pode indicar que o acetato está presente no sistema como contra-íon [45].

A análise de FTIR do sal acetato de manganês também mostra a presença destas bandas (Figura não mostrada). Além disso, caso o grupo acetato estivesse coordenado ao manganês (monodentado), o espectro de infravermelho esperado apresentaria três bandas de deformação angular na região de 720-920 cm^{-1} , uma forte banda em 540 cm^{-1} e $\Delta = 228 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.1.3- Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE)

As metaloporfirinas foram analisadas também pela ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Esta técnica é intensamente usada em estudos com porfirinas metaladas com íons de metais de transição paramagnéticos.

Metaloporfirinas de Fe^{III} , Mn^{II} e Cu^{II} , dentre outros metais, são estudadas por RPE com a finalidade de se obter informação sobre as interações entre o metal e o centro do anel macrocíclico, definindo assim se o metal está inserido no centro do anel ou mais afastado, e ainda, se ocorre distorção do anel porfirínico com a inserção do metal. Além disso, a técnica de RPE pode ser utilizada para caracterização das metaloporfirinas imobilizadas nos sólidos, quanto ao estado de oxidação do metal, estado de spin e possíveis distorções do anel porfirínico devido à imobilização [61].

Observa-se na Figura 16a sinais característicos da presença da espécie Mn^{II} ou Mn^{IV} quando o complexo MnPor foi analisado. Em geral porfirinas de manganês estabilizam o metal no estado de oxidação III [9,13]. Sendo assim esperar-se-ia que o espectro de RPE da manganês porfirina obtida não apresentasse qualquer sinal. A espécie de manganês (III) se apresenta silenciosa ao RPE, pois para que haja transição e a correspondente absorção de energia detectada pelo espectrômetro, é necessário que a população de elétrons desemparelhados no estado fundamental seja maior que no estado excitado, e devido ao tempo de relaxação dos spins serem muito alto nesta espécie não é possível observar sinais no espectro de RPE, mesmo sendo esta uma espécie paramagnética.

Além disso, o íon Mn no estado de oxidação (III) com configuração eletrônica d^4 e $S=2$, tem 4 elétrons desemparelhados e tipicamente exibe uma pronunciada distorção

Jahn-Teller, o que resulta em um substancial acoplamento spin-órbita, conseqüentemente, centros mononucleares de Mn^{III} são tipicamente silenciosos [13].

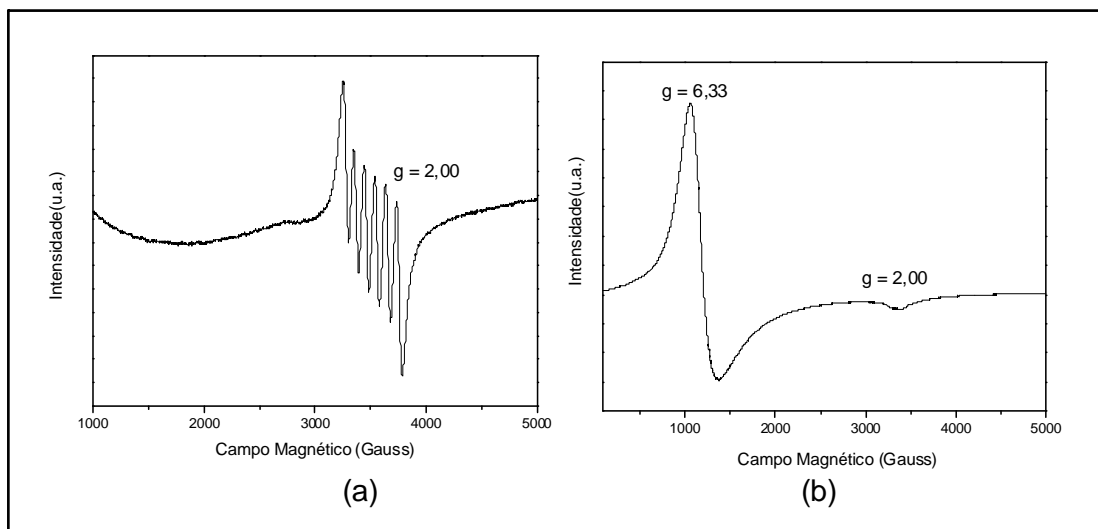


Figura 16: Espectro de RPE dos sólidos de MPor registrados a 77 K. (a) MnPor (b) FePor.

A observação na Figura 16a de um espectro de RPE contendo um sinal em $g = 2,00$ característico de manganês em seu estado de oxidação II ou IV, sugere que a amostra de manganês porfirina utilizada para a análise poderia estar contaminada por íons de manganês (II) provenientes do excesso de sal $[Mn(CH_3COO)_2] \cdot 4H_2O$ empregado no processo de metalação desta porfirina. Este pode ter sido arrastado pelos solventes CH_3OH e ácido acético utilizados na purificação, visto que a técnica de RPE, por ter maior sensibilidade que a técnica de UV-Vis poderia indicar pequenas quantidades desta contaminação. Como o íon Mn^{II} apresenta raio iônico de 83 pm, considerado muito grande para se ajustar dentro da cavidade central do tetrapirrol (coordenado no plano) visto esta apresentar um raio médio de cerca de 70 pm, as porfirinas em geral tendem a estabilizar este metal no estado de oxidação (III) que apresenta raio iônico cerca de 60 pm, de tamanho adequado a cavidade central do anel porfirínico [9]. Além disso, como a MnPor não apresenta grupos eletroretirantes na periferia do anel porfirínico que tendem a diminuir a densidade eletrônica, estabilizando o estado de oxidação Mn^{II} ao ar, sendo assim, não era esperado que esta metaloporfirina estabilizasse Mn^{II} [62].

O espectro de RPE da FePor (Figura 16b) apresentou sinal na região de $g = 6$ e $g = 2$, típicos de porfirinas de Fe^{III} spin alto $S = 5/2$ em simetria axial, comportamento semelhante ao observado para outras metaloporfirinas de Fe^{III} , em decorrência aos átomos de nitrogênio do ligante macrocíclico porfirínico forçarem tal simetria [19,61].

4.3- Imobilização das metaloporfirinas de manganês e ferro na sílica obtida pelo processo sol-gel

Sílicas obtidas pelo processo sol-gel podem ser preparadas a partir da polimerização de alcóxidos de silício (ex: tetraetilortosilicato (TEOS), $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$), onde ocorre a hidrólise entre o TEOS e água na presença de um solvente. A hidrólise e a condensação podem ocorrer por mecanismos de substituição nucleofílica catalisada por ácido ou base. Nos mecanismos ácidos catalisados o próton é atraído pelo átomo de oxigênio do grupo OCH_2CH_3 . Isto causa uma polarização da nuvem eletrônica da ligação Si-O em direção ao oxigênio, resultando num aumento da carga positiva do átomo de silício, o que favorece o ataque nucleofílico por uma molécula de água ao átomo de silício. Contudo sob condições básicas a reação é causada por um íon hidróxido. O íon OH^- tem alta nucleofilicidade sendo capaz de atacar o átomo de silício diretamente. Estes ataques são direcionados ao átomo de silício que contém maior carga positiva [25].

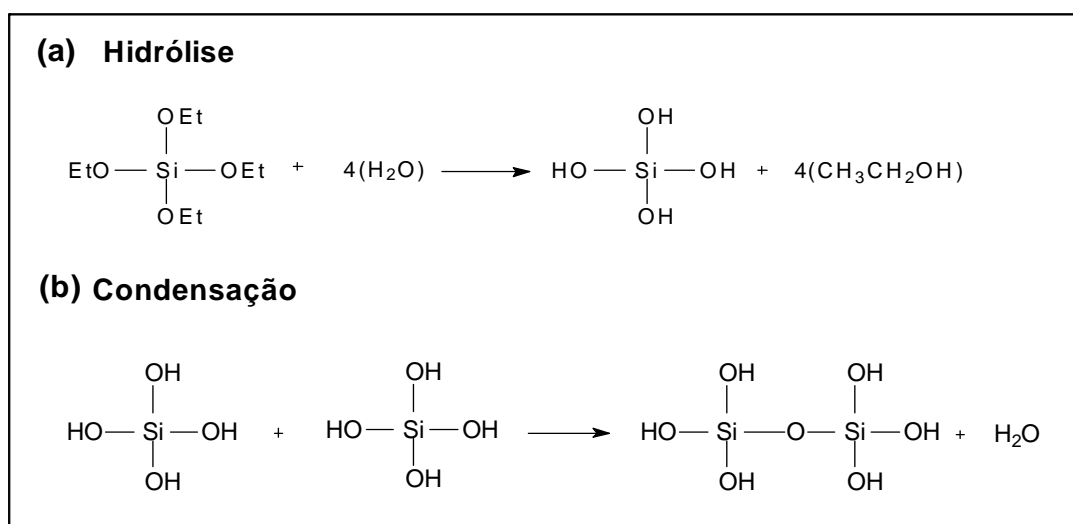


Figura 17: Mecanismo geral do processo sol-gel (a) Hidrólise (b) Condensação [25].

No processo de formação da sílica pela metodologia sol gel inicialmente o líquido precursor alcóxido (TEOS) é hidrolisado pela reação com água (Figura 17a), onde a sílica tetraédrica hidratada interage em uma reação de condensação, formando ligações Si-O-Si (Figura 17b). A ligação de adicionais Si-OH ocorre como uma reação de policondensação levando a formação da rede de sílica. A água e álcool expelidos da reação permanecem nos poros da rede [25]. Ocorrem sucessivas reações de hidrólise e policondensação com a mistura TEOS e água e quando são formadas suficientes ligações Si-O-Si em uma região, elas reagem cooperativamente como partículas coloidais ou sol (baixa viscosidade). Na gelação a viscosidade aumenta severamente e com o tempo as partículas coloidais se ligam formando uma rede tridimensional. Durante o

período de envelhecimento, em que a solução permanece em repouso por horas ou dias, a policondensação continua a ocorrer e durante a secagem o líquido é removido dos poros da rede de sílica [25].

Sílica produzida pelo processo sol-gel tem sido utilizada para a imobilização de diferentes complexos, incluindo metaloporfirinas [2,23]. Estas podem ser imobilizadas na sílica de diferentes formas, como relatado na literatura, tais como: (a) Covalentemente ligada à rede de sílica, gerando espécies do tipo Si-O-M-O-Si (b) a metaloporfirina pode ser englobada pela rede de sílica em formação ficando assim retida em seu interior; (c) Interação π entre a nuvem eletrônica da metaloporfirina e a superfície do suporte e (d) Interação eletrostática [5,63].

Após o tempo de reação, repouso e evaporação do solvente, observa-se a formação de sólidos com aspecto de um vidro, que neste caso apresentaram cor verde, como característico de Mn^{III} porfirinas e SGAF_{Fe}R apresentou cor marrom avermelhado, como característico de Fe^{III} porfirinas. Porém os sólidos SGB_{Fe} e SGAF_{Fe}L apresentaram-se verdes. Como nesta etapa ainda podem restar moléculas de solvente nos poros, o sólido final obtido é freqüentemente denominado de alcogel [23,64].

Sílica produzida pelo processo sol-gel pode ser utilizada também para a imobilização de porfirinas base livre, onde a molécula orgânica pode ligar-se covalentemente ou eletrostaticamente (dependendo da porfirina) a rede inorgânica [63].

Estes suportes são compostos rígidos que inibem a formação do dímero devido à diminuição das interações entre as partículas do complexo fixadas sobre a superfície do suporte, estabilizando assim, a espécie catalítica ativa, além de apresentarem alta resistência frente a reações de degradação oxidativa [2,19].

Neste trabalho a MnPor e a FePor foram imobilizadas na matriz de sílica (SiO_2) obtida pelo processo sol-gel em meio ácido (secagem lenta e rápida) e básico [40].

Foram utilizadas duas formas de secagem para a sílica obtida pelo processo sol-gel ácido, a fim de verificar se esta variável influenciava a taxa de imobilização de MPor no suporte. Porém em meio básico somente a secagem lenta foi efetuada, pois neste meio ocorre a formação de esferas, o que diminui a possibilidade da MPor entrar na estrutura, principalmente quando o processo de secagem é acelerado, pois o processo de policondensação continua ocorrendo durante o processo de repouso. Acelerar a secagem também dificulta a formação de esferas. Além disso, em meio básico o volume de água utilizado é maior, o que provavelmente contribui para a diferença no tempo de formação dos sólidos, onde o sólido obtido em meio básico leva 30 dias para a completa secagem quando comparado aos 15 dias de secagem em meio ácido.

O grupamento acetal presente nas posições meso da porfirina [$H_2(TAPP)$] é relativamente não reativo em meio básico, o que torna viável a imobilização do catalisador

em sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico [46]. Por outro lado, o grupo acetal pode sofrer hidrólise em meio ácido forte na presença de excesso de água (Figura 18).

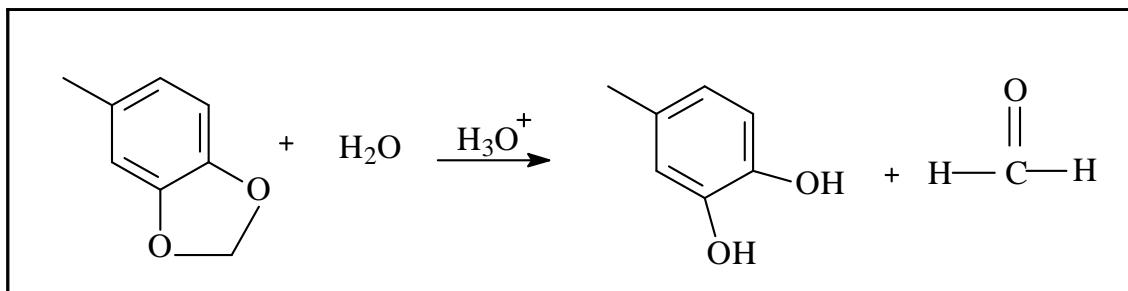


Figura 18: Representação da hidrólise do grupamento acetal.

Apesar do risco de hidrólise do acetal em meio ácido [46] dependendo da concentração e força do ácido utilizado, a porfirina contendo este grupamento na posição meso foi imobilizada na sílica pelo processo sol-gel em meio ácido. Este procedimento foi realizado visto que a quantidade de ácido utilizada no processo é baixa e também por que muitas porfirinas apresentam maior porcentagem de imobilização em sílica quando o método catalítico utilizado é o ácido se comparado ao básico. A maior concentração de MPor no suporte pode em alguns casos levar à melhores resultados de catálise. Ainda não se pode afirmar se houve ou não hidrólise parcial dos grupos acetal da porfirina visto que as análises de infravermelho não foram conclusivas.

A Tabela 6 ilustra os resultados de taxa de imobilização de complexos no suporte bem como a concentração de MPor no suporte resultante do processo de imobilização para todos os sólidos obtidos.

Tabela 6: Taxa de imobilização de metaloporfirinas no suporte sílica obtida pela metodologia sol-gel ácida e básica.

Sólido	Taxa de Imobilização (%)	Loading (concentração de MPor no suporte) (mol g ⁻¹)	Loading (concentração de MPor no suporte) %(m/m)
SGBMn	44	9,24x10 ⁻⁶	0,83
SGBFe	40	8,62x10 ⁻⁶	0,76
SGAMnL	48	5,66x10 ⁻⁶	0,51
SGAMnR	92	1,13x10 ⁻⁵	1,02
SGAFel	42	5,1x10 ⁻⁶	0,45
SGAFer	89	1,16x10 ⁻⁵	1,02

Os resultados apresentados na Tabela 6 revelam que nos processos de imobilização das metaloporfirinas de Mn^{III} e Fe^{III} em sílica, a quantidade de MPor imobilizada na sílica em meio ácido secagem rápida foi superior ao observado quando os mesmos complexos foram imobilizados em sílica através do método sol-gel em meio ácido secagem lenta e em meio básico. A diferente taxa de imobilização em meio ácido ocorre provavelmente devido à presença de moléculas de solvente retidas na cavidade do sólido quando seco lentamente que dificulta a imobilização da MPor no suporte.

A estrutura esperada do material final de sílica obtido pode explicar a porcentagem de imobilização de MPor. Uma rede de sílica aberta deve se formar durante a catálise ácida que facilita o aprisionamento de $MnPor$ e $FePor$. Neste meio a metaloporfirina pode ser aderida a superfície e também aprisionada na rede de sílica. Em contraste, os materiais obtidos por meio da catálise básica consistem de partículas esféricas de sílica interconectadas, que dificultam a entrada de MPor na estrutura levando a menor porcentagem de imobilização [65]. Em meio básico a metaloporfirina pode estar aderida superficialmente ou englobada na esfera, caso esta seja oca.

Em valores de pH abaixo de 7, durante a formação da rede de sílica, as partículas se agregam devido a forças de repulsão eletrostática fracas, enquanto que a pH acima de 7, interações eletrostáticas mais fortes entre as partículas carregadas limitam o processo de agregação. Como resultado, as partículas aumentam em tamanho e diminuem em número. Este é um resultado do processo de maturação de Ostwald, onde a solubilidade de partículas diminui com o aumento no tamanho. Partículas pequenas dissolvem e são redepositadas sobre as maiores. Assim um sol monodisperso é obtido cuja estabilidade aumenta com o valor de pH [66]. Esta agregação de partículas umas sobre as outras está envolvida no processo de obtenção de sílica de Stöber, onde ocorre a formação de esferas [40].

4.3.1- Caracterização dos sólidos MPor-Si

4.3.1.1 – Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos dos sólidos MPor-Si confirmaram a presença das MPor de Mn^{III} e Fe^{III} imobilizadas na sílica obtida pelo processo sol-gel em meio ácido e básico (Figura 19). Esta técnica mostrou também que não ocorreu desmetalização durante o processo de imobilização, considerando-se que as bandas características das MPor monomerizadas foram observadas nos espectros eletrônicos obtidos [67].

No caso da $MnPor$ suportada em sílica pelo método sol-gel meio ácido e básico observam-se bandas ao redor de 475 nm (Figura 19d, 19e e 19f) que é característica de

Mn^{III} porfirinas, onde há um deslocamento batocrômico quando comparado ao sólido MnPor puro (Figura 19c). Este comportamento pode ser atribuído a interação do centro metálico da manganês porfirina com a superfície do suporte [67].

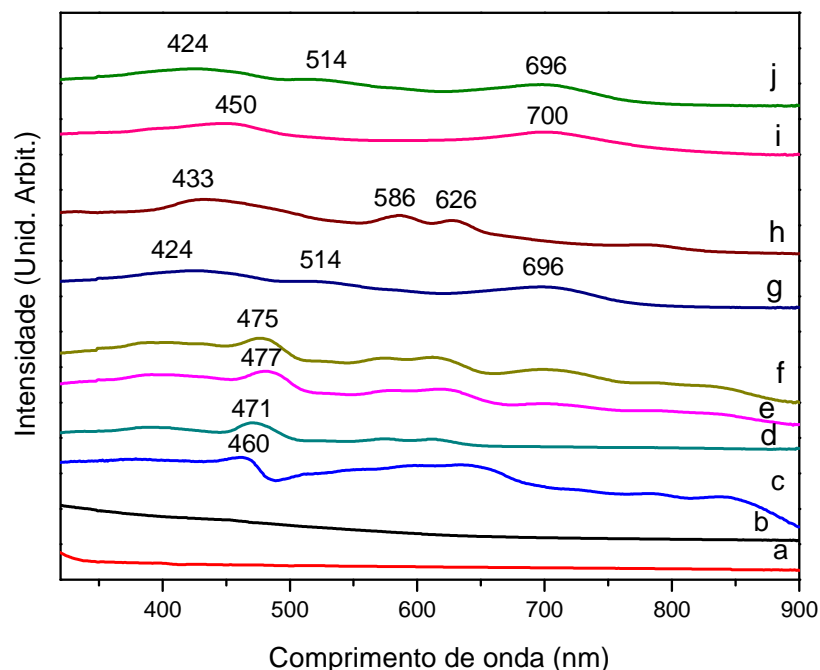


Figura 19: Espectro de UV-Vis para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica. (a) SGA (b) SGB (c) MnPor (d) SGBMn (e) SGAMnL (f) SGAMnR (g) FePor (h) SGBFe (i) SGAFel (j) SGAFer.

Para o sólido SGAFer (Figura 19j) observa-se a banda na região de 424 nm correspondente com a banda Soret da FePor pura (Figura 19g), indicando que a estrutura da FePor é mantida na matriz de sol-gel [2,68]. Porém nos espectros eletrônicos dos sólidos SGBFe (Figura 19h) e SGAFel (Figura 19i) a banda Soret sofreu um deslocamento para uma região de menor energia no espectro eletrônico, de 424 nm para 433 nm e 450 nm, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a interação do centro metálico da ferro porfirina com a superfície do suporte, ou proveniente de distorções do anel porfirínico causadas pelo processo de imobilização em um suporte rígido, ocasionando o deslocamento da banda Soret para uma região de menor energia. Além disso, observa-se que o sólido SGBFe (Figura 19h) sofreu dimerização quando submetido ao meio básico de formação do sol-gel, como esperado quando ferro porfirinas são submetidas ao meio básico, preferivelmente na presença de traços de água. O espectro eletrônico deste sólido mostra as bandas Q características do dímero, como discutido previamente na Figura 13a. No entanto, mesmo tendo ocorrido o processo de dimerização, pode-se afirmar que este processo foi parcial visto que o espectro de RPE

do composto (Figura 22h) indica a presença de espécies Fe^{III} porfirina monomérica, (a espécie dimérica de FePor é RPE silenciosa, devido ao acoplamento antiferromagnético de íons ferro via pontes μ -oxo) [11,38,56,59,65].

Os espectros eletrônicos dos sólidos de sílica obtida pelo processo sol-gel em meio ácido e básico sem MPor (SGA - Figura 19a e SGB - Figura 19b) não apresentam nenhuma banda na região investigada.

4.3.1.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Para ambos os espectros de FTIR dos sólidos obtidos da imobilização das metaloporfirinas de Fe^{III} e Mn^{III} em sílica gel obtida em meio básico e ácido, observa-se uma banda forte e larga na região de 3500 cm^{-1} , característica das vibrações de deformação axial dos grupos Si-OH, presentes na superfície da sílica. Além destas observam-se outras bandas características dos sólidos de sílica: 1100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do Si-O-Si presentes no interior da sílica, 950 cm^{-1} atribuída à vibração Si-OH e 790 cm^{-1} , associada à deformação do grupo Si-O. As bandas características das metaloporfirinas não são observadas devido à baixa concentração do complexo no suporte, sendo assim observadas apenas as intensas bandas provenientes da sílica (Figura 20) [65,24].

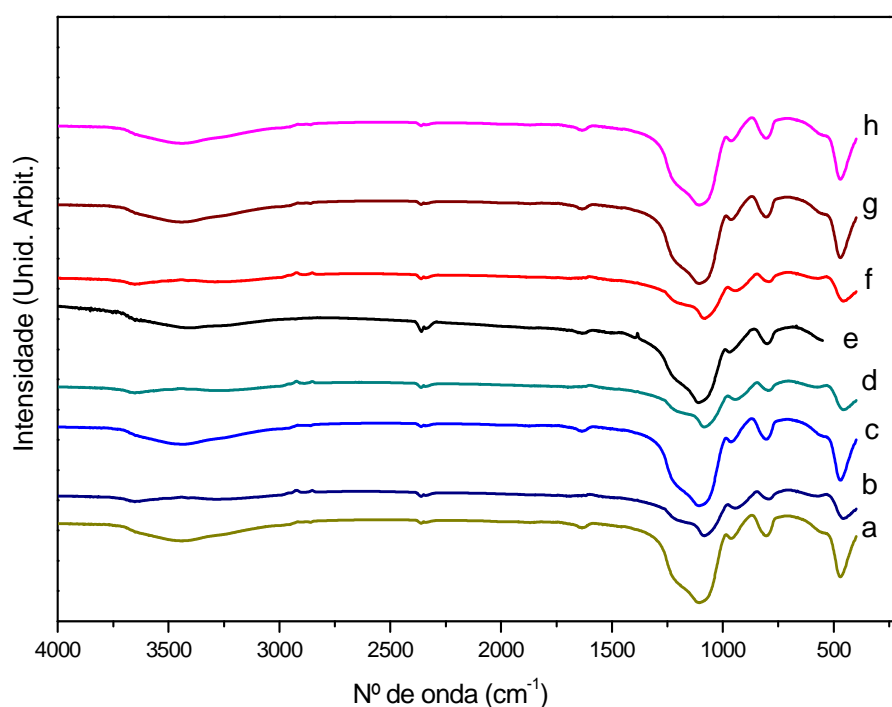


Figura 20: Espectro de infravermelho registrado para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica em pastilha de KBr. (a) SGA (b) SGB (c) SGAMnL (d) SGAMnR (e) SGAFel (f) SGAFer (g) SGBMn (h) SGBFe.

4.3.1.3 – Difractometria de raios X pó (DRX)

Os difratogramas de raios X (pó) (Figura 21) de todos os sólidos obtidos nos processos de imobilização mostram um halo característico de material amorfo na região de 20° a 30° (2θ). Este halo é resultado da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas estruturais (silicatos) que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino [20,41]. Não foi observado mudança no perfil do difratograma dos sólidos de sílica contendo as MPor obtidos pela metodologia sol-gel meio ácido e básico.

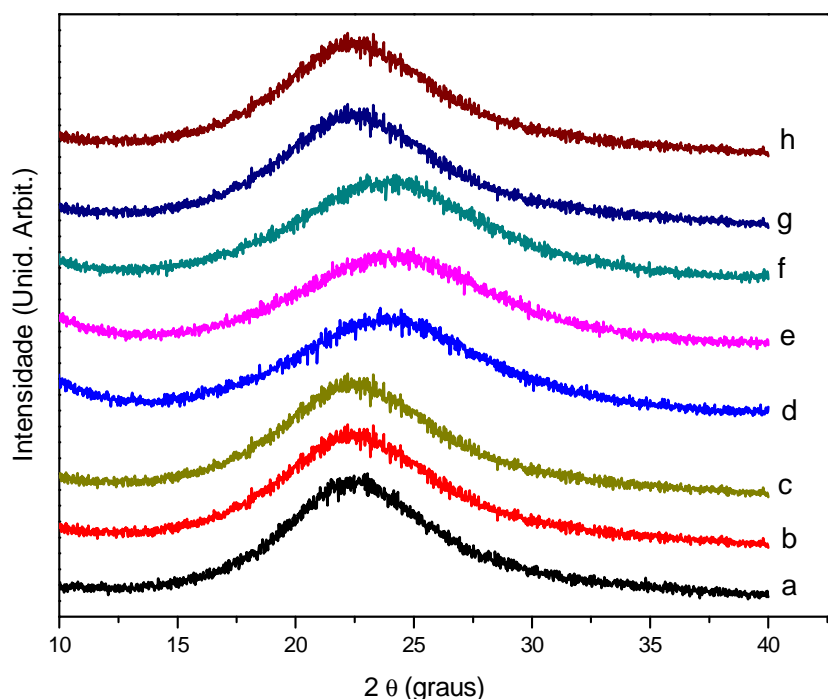


Figura 21: Difractograma de raios X pó para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica (a) SGA (b) SGB (c) SGAMnL (d) SGAMnR (e) SGAFel (f) SGAFer (g) SGBMn (h) SGBFe.

4.3.1.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE dos sólidos obtidos nos processos de imobilização da manganês porfirina (Figura 22b, 22c e 22d) mostram ausência de sinais de RPE sugerindo a presença de apenas espécies de Mn^{III} no sólido de sílica contendo a MnPor [13]. Estes resultados corroboram as observações feitas previamente de que a amostra de manganês porfirina utilizada para a análise antes do processo de imobilização (Figura 22a) estava contaminada por íons de manganês (II) provenientes do excesso de sal $[Mn(CH_3COO)_2] \cdot 4H_2O$ empregado no processo de metalização desta porfirina. Após a

imobilização provavelmente o excesso de sal de Mn^{II} contaminante na MnPor foi removido durante a lavagem do material em extrator Soxhlet, resultando em um sólido contendo apenas espécies de Mn RPE inativa, de porfirinas de manganês (III). Este fato indica que somente MnPor ficou retida na sílica.

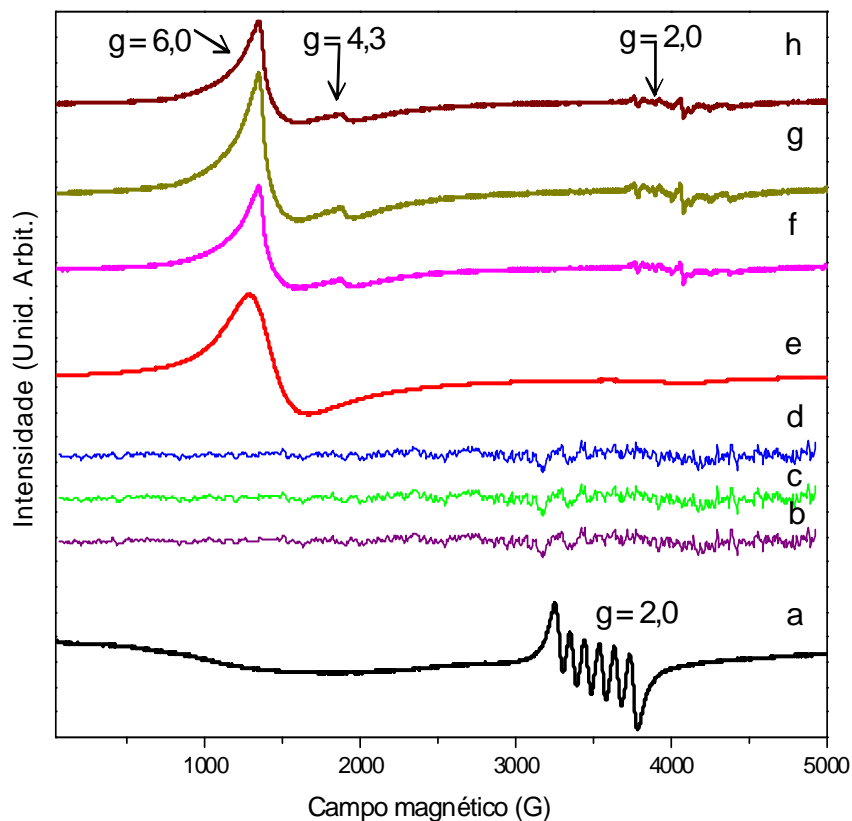


Figura 22: Espectro de RPE para os sólidos obtidos da imobilização das MPor em sílica (a) MnPor (b) SGAMnL (c) SGAMnR (d) SGBMn (e) FePor (f) SGAFer (g) SGAFerL (h) SGBFe.

A Figura 22e mostra o espectro da ferro porfirina livre o qual apresenta o sinal característico de Fe^{III} spin alto $S=5/2$ em simetria axial ($g = 6,0$ e $g = 2,0$). Após imobilização os espectros de RPE dos sólidos obtidos da FePor (Figura 22f, 22g e 22h) mostraram um sinal extra em $g = 4,3$, típico de Fe^{III} spin alto em simetria rômica, além dos sinais em $g = 6,0$ e $g = 2,0$. Este comportamento sugere que após imobilização a FePor sofreu uma pequena distorção rômica devido sua interação com o suporte, porém o sinal em $g = 6,0$ é ainda intenso [26,61,65]. Sendo assim, a pequena distorção observada é o grande indício de que a FePor está na superfície da sílica.

A presença do típico sinal de RPE de Fe^{III} na sílica confirma que durante o processo de imobilização não ocorreu desmetalização da FePor [69].

4.3.1.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O sólido obtido da imobilização da MnPor em meio básico (SGBMn) também foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão e a imagem é mostrada na Figura 23.

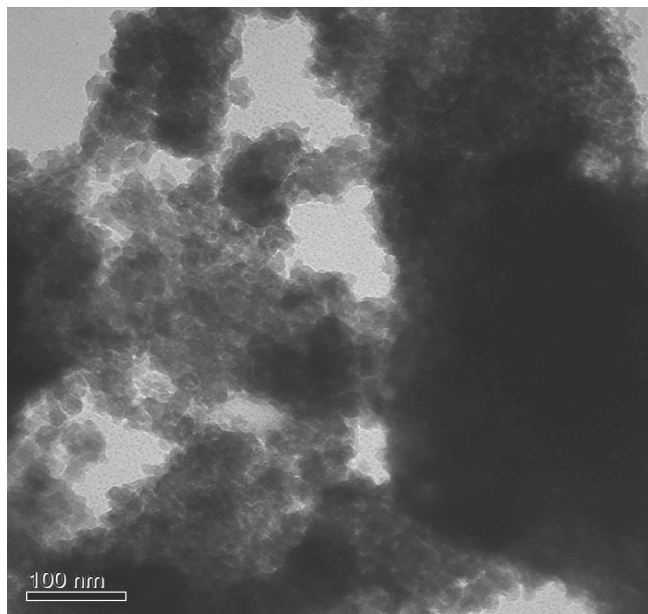


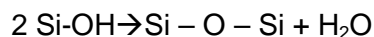
Figura 23: Imagem de MET para o sólido SGBMn.

Observa-se na Figura 23 que a micrografia apresenta a tendência à formação de esferas como esperado quando se usa a metodologia de Stöber para obtenção de sílica pelo processo sol-gel [40].

4.3.1.6 – Análise Térmica (TG/DTA)

Os sólidos de sílica foram também analisados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Estas análises foram efetuadas com o intuito de se obter informações sobre a estabilidade térmica dos sólidos obtidos após a imobilização das metaloporfirinas, bem como informações quanto à quantidade de complexo imobilizado no suporte. Além disso, através dos resultados de TG pode-se avaliar a porcentagem de perda de massa do complexo porfirínico e do suporte, conforme mostrado na Tabela 7 [26].

As curvas de TG dos suportes mostraram uma perda contínua de massa na faixa de temperatura de 30-1000°C. A perda de massa de 30-400°C é causada pela liberação de água adsorvida ou ligada à superfície. A liberação de água formada pela reação de desidratação da superfície é representada na Equação 4.3.1.6.1 [24].



Equação 4.3.1.6.1

As análises de termogravimetria dos suportes evidenciaram uma perda de massa entre 30 e 160°C correspondentes as moléculas de água e álcool fracamente ligadas à superfície do material, produtos da reação de condensação e policondensação da sílica [2,70-71]. A perda de massa entre 140 e 315°C corresponde a moléculas de água e álcool aprisionadas na estrutura do suporte. Este processo aparece nas curvas de DTA como um efeito endotérmico próximo a 100°C nos dois suportes (Figura 24a e 24b).

A sílica obtida pelo processo sol-gel em meio ácido tem caráter mais hidrofílico que a sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico, pois apresentou a maior perda de água. Uma lenta perda de massa pode ser observada até aproximadamente 1000°C equivalente ao progresso da reação de condensação e colapso da estrutura inorgânica, resultando em SiO_2 [2].

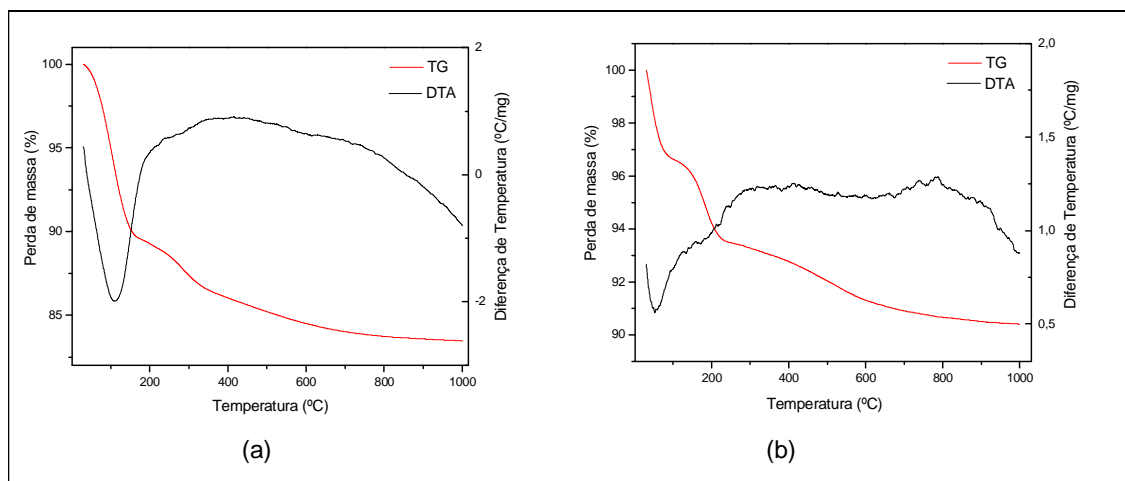


Figura 24: Curvas de Análise Térmica (TG/DTA): (a) SGA (b) SGB.

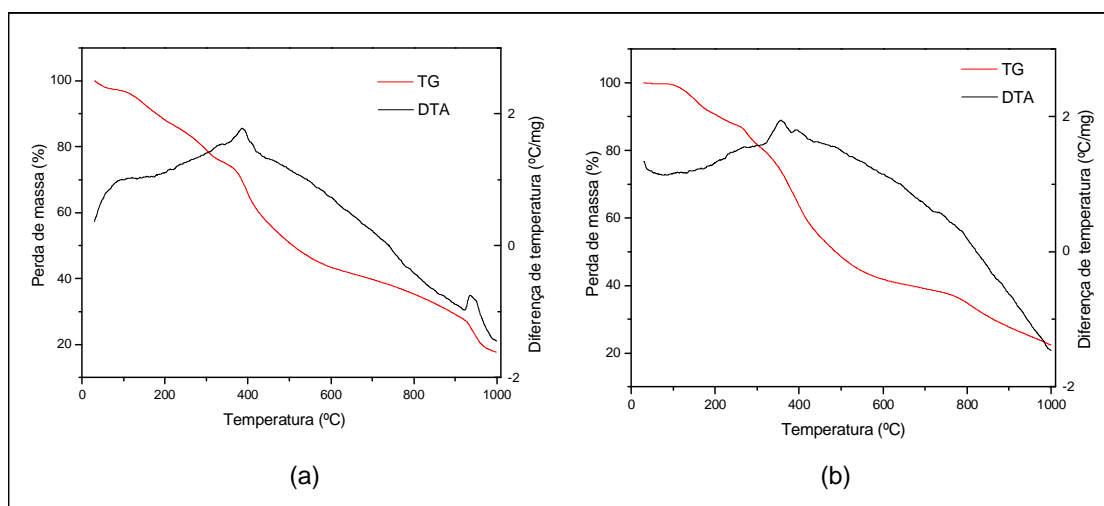


Figura 25: Curvas de Análise Térmica (TG/DTA): (a) MnPor (b) FePor.

As análises de termogravimetria dos sólidos resultantes da imobilização dos complexos (Figura 26 e Figura 27) mostram uma perda de massa entre 30°C a 135°C correspondentes a perda de moléculas de água e álcool fracamente ligadas ao material (produtos da reação de condensação e policondensação) e uma perda de massa entre 130°C a 220°C provenientes da perda de moléculas de água e álcool aprisionadas na estrutura [2,52-53]. Este processo aparece nas curvas de DTA como um efeito endotérmico a aproximadamente 80°C para todos os sólidos. A perda de massa entre 200°C a 1000°C pode ser atribuída à decomposição das metaloporfirinas (MnPor e FePor) seguida por condensação e colapso da estrutura inorgânica resultando em SiO_2 [2,65].

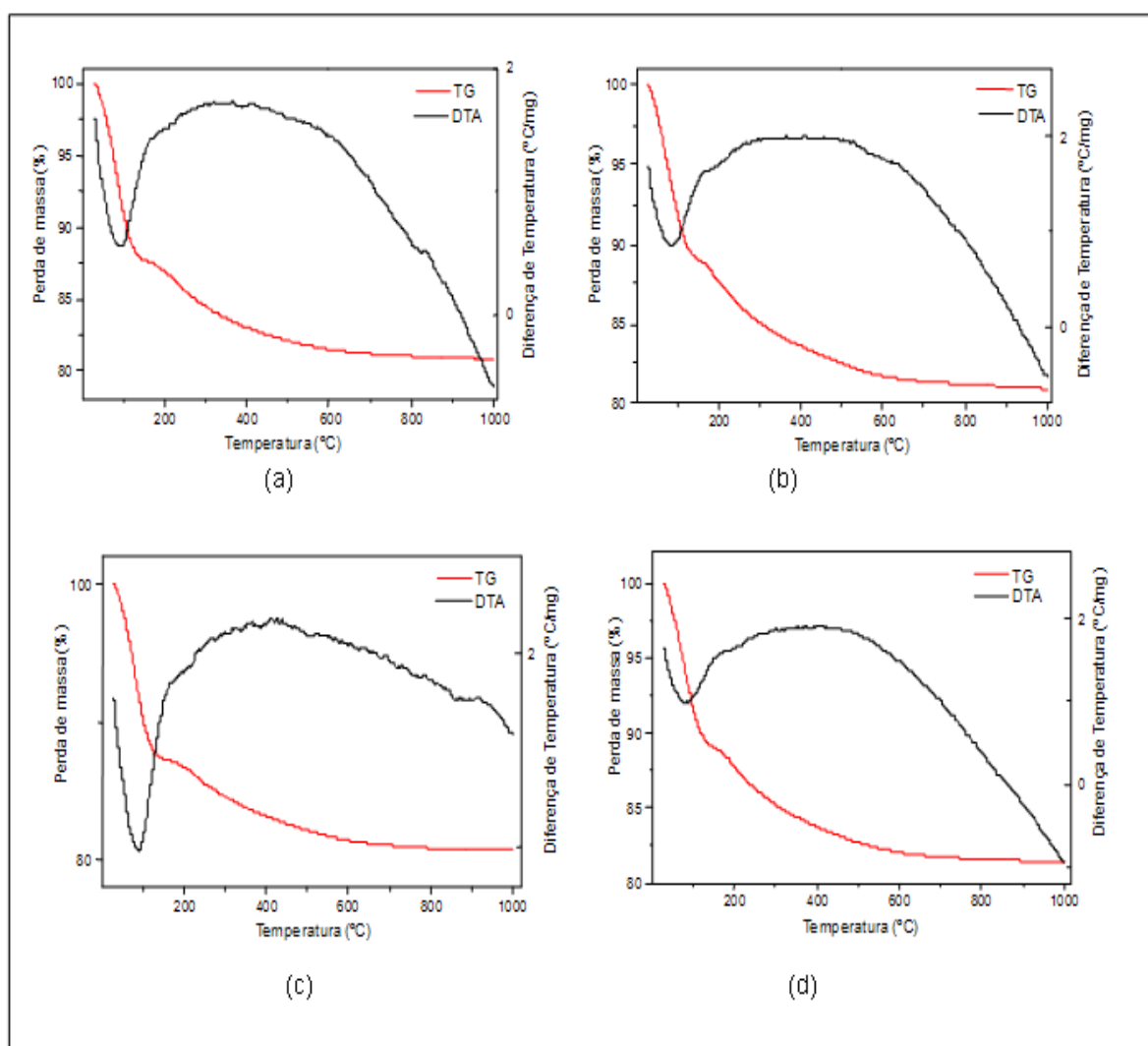


Figura 26: Curvas de Análise Térmica (TG/DTA) dos sólidos imobilizados em sílica método sol-gel ácido: (a) SGAMnL (b) SGAMnR (c) SGAFeL (d) SGAFeR.

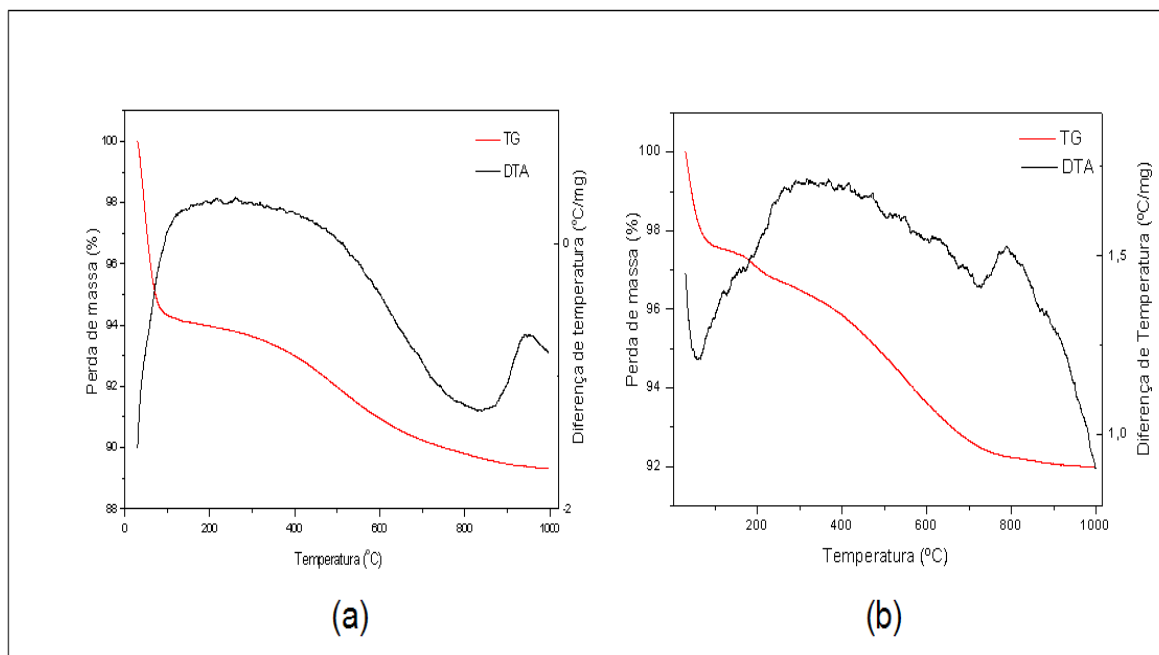


Figura 27: Curva de Análise Térmica (TG/DTA) do sólido imobilizado em sílica método sol-gel básico: (a) SGBFe (b) SGBMn.

A sílica obtida pelo processo sol-gel ácido secagem lenta tem caráter mais hidrofílico que a sílica obtida pelo processo sol-gel em meio ácido secagem rápida, pois apresentou a maior perda de água, como pode ser observado na Tabela 7.

A decomposição de matéria orgânica (MO) nos sólidos imobilizados foi menor que para as metaloporfirinas livres (MnPor e FePor), isto ocorre devido a baixa concentração de MPor imobilizada no suporte. Considerando as metaloporfirinas puras, ocorre a decomposição de 83% de MO na MnPor e 78% de MO na FePor (Figura 25a e 25b) [2].

Os resultados obtidos por esta técnica de análise corroboram a concentração de MPor retida no suporte (loading), como mostrado na Tabela 7, onde se observa que os sólidos com maior concentração de MPor imobilizada no suporte apresentaram maior perda de matéria orgânica.

Tabela 7: Resultados obtidos na análise térmica dos sólidos de sílica.

Amostra	Faixa de T (°C)	Atribuição	Perda de massa (%)
SGA	30 – 160	Perda de H ₂ O e OH da superfície	10,11
	160 – 315	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	2,81
	315 - 1000	Desidroxilação (Si-OH)	3,57
SGB	30 – 140	Perda de H ₂ O e OH da superfície	3,77
	140 – 230	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	2,64
	230 - 1000	Desidroxilação (Si-OH)	3,18
SGAMnL	30 – 130	Perda de H ₂ O e OH da superfície	11,85
	130 – 220	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	1,59
	220 - 1000	Decomposição da MnPor e desidroxilação (Si-OH)	5,54
SGAMnR	30 – 130	Perda de H ₂ O e OH da superfície	10,50
	130 – 165	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	0,67
	170 - 1000	Decomposição da MnPor e desidroxilação (Si-OH)	7,35
SGAFeL	30 – 135	Perda de H ₂ O e OH da superfície	12,48
	135 – 220	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	1,49
	220 - 1000	Decomposição da FePor e desidroxilação (Si-OH)	5,35
SGAFeR	30 – 130	Perda de H ₂ O e OH da superfície	10,41
	130 – 190	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	1,53
	190 - 1000	Decomposição da FePor e desidroxilação (Si-OH)	7,13
SGBMn	30 - 90	Perda de H ₂ O e OH da superfície	2,35
	90 – 210	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	0,69
	210 - 1000	Decomposição da MnPor e desidroxilação (Si-OH)	4,98
SGBFe	30 - 90	Perda de H ₂ O e OH da superfície	5,59
	90 - 400	Perda de H ₂ O e OH aprisionados na estrutura do suporte	1,48
	400 - 1000	Decomposição da MnPor e desidroxilação (Si-OH)	3,97

4.3.1.7– Área Superficial

Os resultados das análises de área superficial para alguns dos sólidos obtidos da imobilização são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados de área superficial para os sólidos obtidos.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume (cm ³ /g)	Tamanho de poros A°
SGB	349,9511	0,590353	67,4784
SGBMn	219,9068	1,091876	198,6071
SGBFe	-	-	-
SGA	138,7637	0,074887	21,5869
SGAMnL	209.8229	0.116371	22.1846
SGAFeL	-	-	-
SGAMnR	-	-	-
SGAFeR	209,8311	0,113598	21,6551

Observa-se que após a imobilização da manganês porfirina em sílica pela metodologia sol-gel em meio básico ocorre uma diminuição da área superficial, porém, o volume e o tamanho do poro aumentam, o que sugere que a manganês porfirina pode ter sido englobada pela matriz polimérica de sílica, aumentando a porosidade do sólido, enquanto outras moléculas podem ter ficado aderidas à superfície da sílica, contribuindo para diminuir a área superficial. Para os sólidos obtidos pela metodologia sol-gel ácida SGAMnL e SGAFeR, o grande aumento ocorre com a área superficial, e neste caso, parece não estar ocorrendo uma adsorção na superfície, mas pode ser que a metaloporfirina pode ter sido aprisionada na rede de sílica, tanto para a manganês porfirina, quanto para a ferro porfirina, pois os valores foram bem parecidos [65].

Comparando os materiais obtidos por catálise ácida e básica observa-se que em meio básico os sólidos obtidos apresentam maior área superficial [65]. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais mais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos [23,25].

O pH explorado na preparação de sílica influencia as características do material obtido, um material altamente ramificado é obtido por catálise ácida que usualmente contém um largo número de microporos. Se a MPor está localizada sob a superfície da sílica, impede a adsorção do gás nitrogênio pelo catalisador (SGAMn-R e SGAFel) tornando esse tipo de análise impossível [65].

4.4- Processos catalíticos

Inicialmente foi investigada a atividade catalítica dos compostos aqui preparados frente a um substrato denominado diagnóstico, o cicloocteno, de forma a verificar se os compostos apresentavam atividade catalítica [2]. Posteriormente, o cicloexano, substrato de mais difícil oxidação, foi utilizado para verificar a eficiência e seletividade na formação de álcool ou cetona.

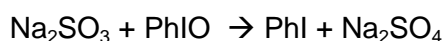
A mistura $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ na proporção 1:1 foi escolhida como solvente da reação visto que, para melhor efeito catalítico, espera-se que os substratos (solúveis em CH_2Cl_2) sejam solúveis ou parcialmente solúveis no meio onde o PhIO seja também solúvel ou parcialmente solúvel (PhIO é parcialmente solúvel em CH_3CN). Além disso, espera-se que o catalisador e sua espécie catalítica ativa ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$ ou $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$), responsável pela oxidação do substrato, também apresentem solubilidade nesta mistura de solventes quando se considera a catálise homogênea. Por outro lado, quando os compostos são pouco solúveis, o contato entre a espécie catalítica ativa e o substrato é minimizado, favorecendo reações indesejáveis com o solvente de reação e conseqüentemente reduzindo o rendimento do produto desejado [15,19].

Levando-se em consideração a competição pela espécie catalítica ativa, um bom solvente para estas reações deve também ser resistente a oxidação, de forma a evitar competição entre o substrato e o solvente [15].

O PhIO foi escolhido como doador de oxigênio, pois este é relativamente inerte na ausência de catalisador e reage com a MPor para produzir a espécie intermediária ativa ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$ ou $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$) [65].

As reações de catálise foram realizadas à temperatura ambiente visto que tem sido observado em nosso grupo de pesquisa que maior (acima de 30°C) ou menor temperatura (banho de gelo) pouco afeta os rendimentos da reação de catálise [72-73].

Para cessar a reação foi utilizado o sulfito de sódio, um inibidor da ação oxidante do PhIO, como mostra a Equação 4.4.1.



Equação 4.4.1

4.4.1- Oxidação do cicloocteno

O cicloocteno é um alceno cíclico reativo que tem sido usado em estudos prévios com ambos catalisadores homogêneos e heterogêneos. A sua reação de oxidação na presença de metaloporfirina resulta em um único produto, o ciclooctenóxido (Figura 28), devido à baixa estabilidade do radical alila formado para anéis de oito membros, considerado o intermediário ativo formado na conversão do substrato a produtos alílicos. Este substrato é de fácil oxidação visto que para romper a ligação C-H em sistemas que contenha duplas ligações, uma menor quantidade energia é necessária. Este tem sido utilizado para inicialmente verificar se novos catalisadores de metaloporfirinas apresentam atividade catalítica em reações de oxidação de substratos orgânicos. Além disso, pode fornecer informações sobre a acessibilidade do substrato e do oxidante ao sítio metálico do catalisador imobilizado [65].

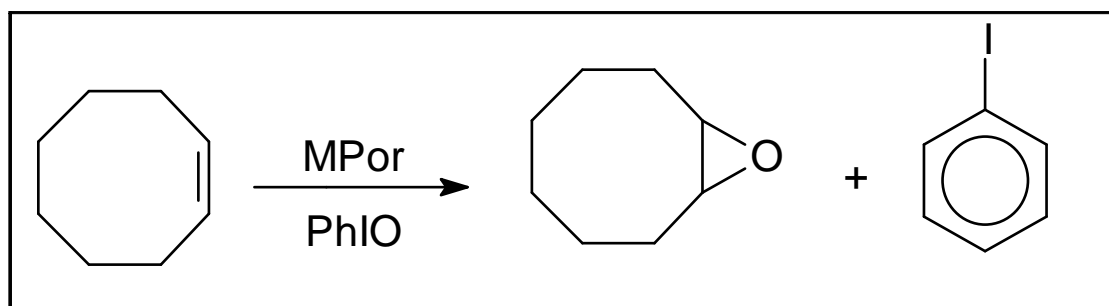


Figura 28: Reação de oxidação do cicloocteno por PhIO na presença de um catalisador.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloocteno com os catalisadores MnPor e FePor. As reações foram feitas em meio homogêneo e heterogêneo para fins de comparação.

Em meio homogêneo tanto a manganês porfirina quanto a ferro porfirina são catalisadores ativos na oxidação do cicloocteno (reações 1-3 e 8-10). Foi observado que 70% de epóxido foi obtido quando o catalisador MnPor (reação 1) foi utilizado e 47% com o catalisador FePor (reação 8) quando a menor relação em quantidade de matéria foi utilizada (1:10:1000). Ao se aumentar a proporção de substrato (1:10:5000), obteve-se um pequeno aumento no rendimento com os dois catalisadores (reações 2 e 9). Ao se aumentar a proporção de oxidante (PhIO) (1:50:5000) (reações 3 e 10) observa-se que o rendimento é similar, o que indica que a perda do intermediário catalítico ativo através de reações competitivas com PhIO ou a própria porfirina é prevenida [2].

Tabela 9: Resultados da catálise de oxidação do cicloocteno para 1 hora de reação em meio homogêneo e heterogêneo (MPor imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel meio ácido e básico).

Catalisador	Reação	Catalisador: PhIO: Substrato	epóxido (%)
MnPor	1	1:10:1000	70
	2	1:10:5000	77
	3	1:50:5000	73
SGAMnL	4	1:10:5000	12
1ª Reutilização	5		68
SGAMnR	6		57
SGBMn	7		70
FePor	8	1:10:1000	47
	9	1:10:5000	53
	10	1:50:5000	53
SGAFel	11	1:10:5000	44
SGAFeR	12		56
SGBFe	13		34
Controle (PhIO)	14	1:10:5000	14
Controle (PhIO+SGA)	15		5
Controle (PhIO+SGB)	16		5

Os resultados obtidos em catálise heterogênea em geral são menores ou similares aos obtidos em catálise homogênea. A atividade catalítica de metaloporfirinas é reduzida após a imobilização devido a dificuldade de acesso do oxidante (PhIO) e do substrato à espécie ativa provocado pela estrutura do suporte, e fenômenos de adsorção do produto formado no sólido catalítico permanecendo este retido no suporte mesmo após os processos de extração efetuados [73].

Considerando-se os sólidos onde a FePor foi imobilizada em sílica, os catalisadores obtidos pela metodologia sol-gel ácido (reações 11 e 12) apresentaram melhores rendimentos quando comparados ao catalisador obtido pela metodologia sol-gel básica (reação 13). Este resultado corrobora o espectro eletrônico obtido do sólido SGBFe (Figura 19h), confirmando que algumas espécies diméricas (μ -oxo) podem estar

presentes junto com o monômero, visto que estas espécies apresentam atividade catalítica menor ou nula se comparado com as espécies monoméricas [65].

O melhor rendimento obtido para a MnPor tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo sugere que a espécie catalítica ativa de manganês pode ser mais estável quando comparada a espécie catalítica ativa de ferro nas condições de reação investigadas [30]. Isso ocorre por que a sobreposição dos orbitais preenchidos do ferro com os orbitais vazios da porfirina é menos efetiva quando comparada a sobreposição dos orbitais do manganês com os orbitais da porfirina.

Foram realizados espectros eletrônicos dos sobrenadantes das reações heterogêneas e não foram observadas bandas da MPor, indicando que não ocorreu lixiviação do catalisador durante a reação. Porém após o processo de lavagem com CH_3OH e a mistura de solventes $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) observou-se pequena intensidade de cor nas soluções. Desta forma pôde-se determinar a porcentagem de MPor que foi lixiviada da sílica para todos os sólidos. Todos os valores determinados mostraram-se abaixo de 5%, com exceção do sólido SGAMnL o qual apresentou lixiviação de 30%. Considerando-se esta informação acredita-se que no sólido SGAMnL a MnPor está mais fracamente ligada a sílica quando comparada aos outros sólidos.

Os sólidos SGBMn (reação 7) e SGAMnR (reação 6) apresentaram rendimentos similares ao obtido em meio homogêneo. No entanto, SGAMnL (reação 4) apresentou um rendimento mais baixo (12%). Porém após lavagem (onde observou-se lixiviação de 30%) e recuperação do catalisador, este sólido apresentou rendimento de 68% de epóxido (reação 5), sugerindo que pode estar ocorrendo um rearranjo da MnPor na estrutura do suporte de forma a tornar a espécie ativa mais disponível, o que favorece a aproximação do substrato e do oxidante ao centro metálico, contribuindo para a formação do produto. Além disso, este resultado sugere que após lavar e secar o sólido para re-uso, moléculas de solvente presentes nos sólidos de sílica obtidos pelo processo sol-gel, podem ter sido removidas da cavidade deixando o sítio ativo mais disponível para o acesso dos reagentes, uma vez que o resultado obtido na reutilização foi bastante próximo ao do sólido obtido na secagem rápida (reação 6). Esta afirmação corrobora a análise de termogravimetria (Tabela 7), onde o sólido obtido pela metodologia sol-gel ácida secagem lenta apresentou maior perda de água e hidroxila.

As reações controle realizadas (reações 14, 15 e 16) não apresentaram rendimentos significativos de epóxido, confirmando que a atividade catalítica pode ser atribuída as metaloporfirinas (FePor ou MnPor).

Com a adição de sílica (reações 15 e 16) observa-se a inibição da reação em 65% quando comparada ao branco sem sílica (reação 14), o que provavelmente ocorre devido

ao PhIO estar sendo incorporado a sílica, estando menos disponível para oxidar o substrato.

O tempo de reação de 1h conduzindo a um bom resultado de catálise associado à pequena distorção observada no espectro de EPR da ferro porfirina (Figura 22f, 22g e 22h) sugerem que a FePor está na superfície da sílica.

4.4.2- Oxidação do cicloexano

A oxidação do cicloexano catalisada por metaloporfirinas em geral leva a dois produtos majoritários, o cicloexanol e a cicloexanona (Figura 29), sendo assim, pode-se investigar além da eficiência catalítica a seletividade de catalisadores para um ou outro produto [32].

O cicloexano é um composto bastante estável e de difícil oxidação, pois apresenta uma alta energia de ativação das ligações covalentes C-H (381-436 kJ/mol).

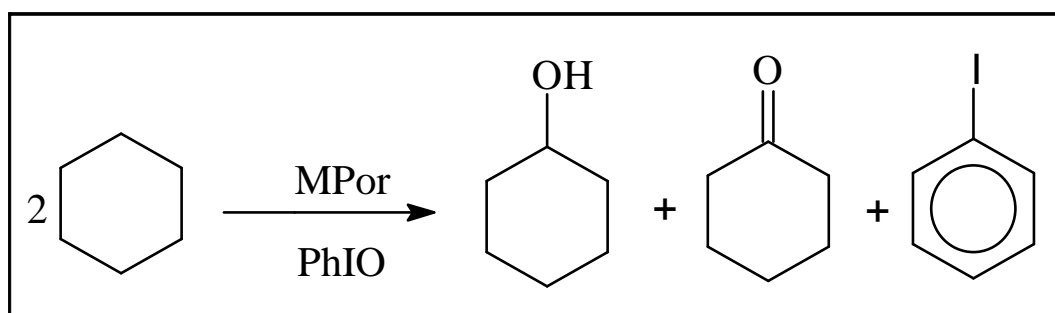


Figura 29: Reação de oxidação do cicloexano por PhIO na presença de um catalisador.

A formação das espécies $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$ ou $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$ ocorre com o acesso do PhIO ao centro metálico. A espécie formada é cataliticamente ativa, a qual abstrai um átomo de hidrogênio do alcano e colapsa rapidamente regenerando o catalisador metálico e formando álcool, o qual pode ser re-oxidado a cetona [2,11].

A busca por catalisadores eficientes e seletivos em condições brandas de reação é um grande desafio, levando em consideração que o processo atualmente utilizado na indústria utiliza catalisadores pouco eficientes e sob condições drásticas de pressão e temperatura, como relatado previamente. Sendo assim há um considerável interesse na oxidação de ligações C-H não ativadas, visto que pode levar a novos métodos industriais para oxidação seletiva de alcanos [14].

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloexano com o catalisador MnPor. As reações foram feitas em meio homogêneo e heterogêneo.

Tabela 10: Resultados da catálise de oxidação do cicloexano para 1 hora de reação em meio homogêneo e heterogêneo (MnPor imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel meio básico).

Catalisador	Reação	Catalisador PhIO:Substrato	Cicloexanol (%)	Cicloexanona (%)
MnPor	1	1:10:1000	27	8
	2	1:50:1000	10	2
	3	1:100:1000	6	1
	4	1:10:5000	35	3
SGBMn	5		24	1
Controle (PhIO)	6	1:10:1000	-	-
Controle (PhIO+SGB)	7		-	-

Por tratar-se de um composto metaloporfirínico cuja atividade catalítica ainda não foi relatada na literatura, inicialmente realizou-se a catálise em meio homogêneo, variando-se a proporção de oxidante, utilizando as proporções em quantidade de matéria catalisador:oxidante:substrato (1:10:1000, 1:50:1000 e 1:100:1000). Tal procedimento visou observar a resistência do anel porfirínico frente às quantidades de oxidante adicionadas, bem como se a maior ou menor quantidade de PhIO interfere nos resultados de catálise. Observa-se na literatura que quantidades elevadas de doador de oxigênio podem contribuir para a desativação do catalisador, já que pode levar à destruição oxidativa do anel porfirínico [15] quando este não apresenta grupos substituintes eficientes para evitar estes ataques. Utilizou-se também da proporção 1:10:5000 para verificar a influência do excesso de substrato na formação de produto.

Ao utilizar-se de altas proporções de oxidante (1:50:1000 e 1:100:1000) observa-se uma diminuição nos rendimentos, tanto na formação de álcool quanto na formação de cetona (reações 2 e 3). Além disso, sob estas condições observa-se que a solução de manganês porfirina muda de cor verde intensa (na solução inicial) para marrom. Devido a estes dois fatores, as reações foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-Vis.

Os resultados de UV-Vis mostraram que ao aumentar a concentração de PhIO observou-se o aparecimento de uma banda em 430 nm sugerindo que durante a reação uma nova espécie com esta característica espectral foi formada (Figura 30b e 30c).

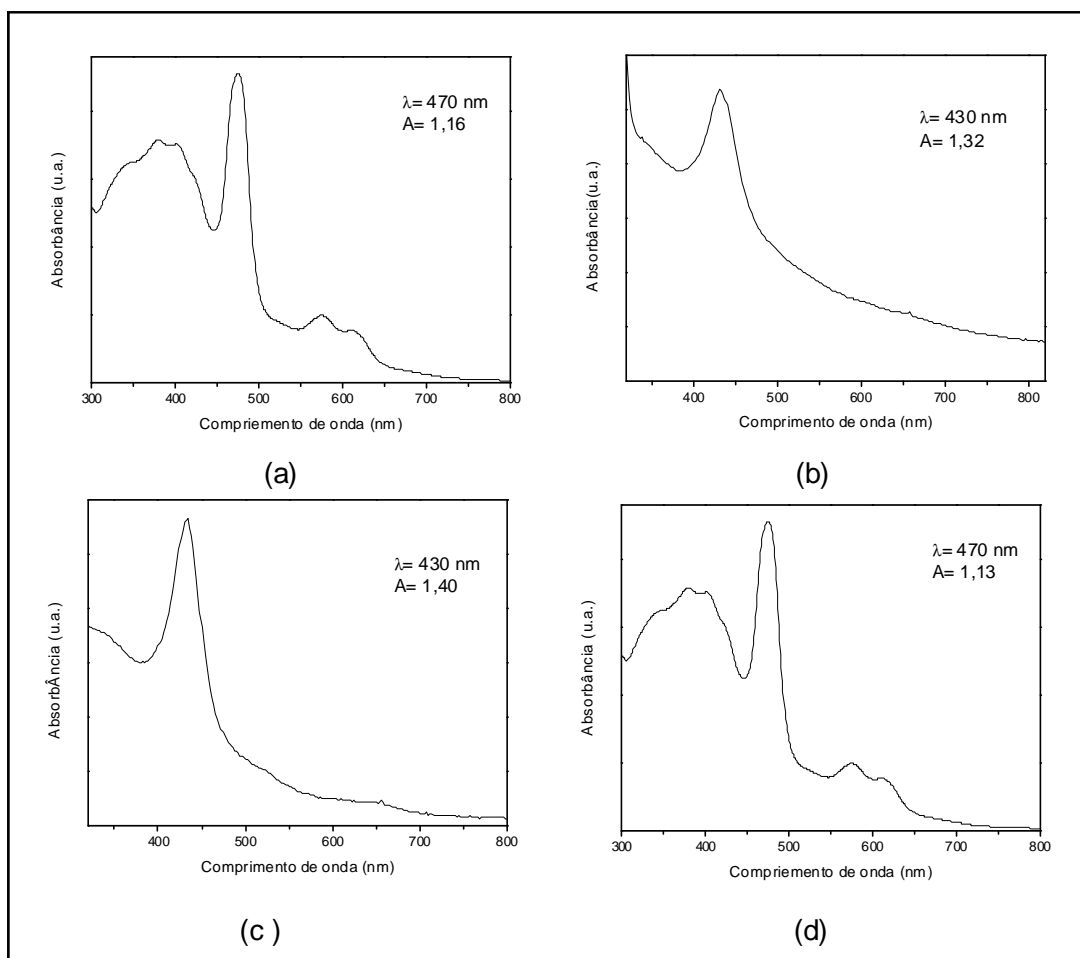


Figura 30: Espectro eletrônico na região do UV-Vis das reações de catálise de MnPor em meio homogêneo (a) 1:10:1000 (b) 1:50:1000 (c) 1:100:1000 (d) 1:10:5000.

Quando foi utilizada proporção baixa de oxidante observou-se um alto rendimento (reações 1 e 4), e a porfirina não muda de cor. Observa-se também a manutenção das características espectrais da MnPor, (banda Soret em 470 nm e duas bandas Q em 574 nm e 614 nm) (Figura 30a e 30d), o que evidencia que a metaloporfirina é resistente a estas condições.

Foi registrado o espectro eletrônico (Figura não mostrada) da MnPor em solução, na mesma concentração do meio de reação. Observou-se nesta condição uma absorbância da banda Soret da mesma ordem de grandeza daquela observada em solução de reação, levando a crer que toda MnPor permanece íntegra em solução depois da reação de catálise quando utilizou-se as proporções 1:10:1000 e 1:10:5000.

Os resultados baixos de catálise associados com a mudança no espectro eletrônico, sugerem que esta metaloporfirina sofre um processo de destruição oxidativa quando proporções maiores de oxidante são utilizadas [11]. Este fato já era esperado visto que esta porfirina não é um exemplo de porfirina resistente a destruição oxidativa como são as chamadas porfirinas de segunda geração [1].

Com a proporção 1:10:5000 obtêm-se um aumento na seletividade do catalisador para a formação de álcool (reação 4), o que sugere que na proporção 1:10:1000 o álcool pode ser re-oxidado à cetona (reação 1), pois a presença de pouco substrato no meio de reação permite a aproximação da espécie catalítica ativa com moléculas de álcool, oxidando-as a cetona, o que é minimizado quando a proporção de substrato no meio de reação é maior.

O rendimento observado na catálise heterogênea foi um pouco inferior aos observados na catálise homogênea, porém muito seletiva para a formação de álcool (reação 5).

A imobilização é uma boa estratégia para evitar problemas encontrados em catálise homogênea, principalmente estes causados por interação bimolecular entre o anel porfirínico o que pode levar a destruição auto-oxidativa do catalisador [19].

Embora o rendimento obtido na catálise heterogênea tenha sido baixo, esta oxidação nos mostra que a ligação carbono-hidrogênio não ativada pode ser hidroxilada neste sistema sob condições brandas [11].

As reações controle de catálise homogênea (reação 6) e heterogênea (reação 7) nas mesmas condições de reação, porém sem adição de catalisador, não conduziram a formação dos produtos, confirmando que realmente a espécie responsável pela catálise na reação é a metaloporfirina.

Não existem estudos catalíticos relatando o uso destas metaloporfirinas, inviabilizando um estudo comparativo. No entanto comparando os resultados obtidos aqui com outros resultados previamente investigadas no grupo, com outras metaloporfirinas, podemos concluir que os resultados obtidos são intermediários entre os obtidos com porfirinas típicas de 1ª e 2ª geração. Observa-se que para a [Fe(TMPyP)]Cl₅ (porfirina intermediária) e [Fe(TDCPP)]Cl (porfirina de 2ª geração) imobilizadas em sílica (SGA e SGB) os resultados são similares frente a oxidação do substrato cicloocteno, porém frente a um substrato mais inerte, o cicloexano, a MnPor apresentou resultados 90% superiores ao obtido com [Fe(TMPyP)]Cl₅ e 70% superiores ao obtido com [Fe(TDCPP)]Cl na formação de álcool [65].

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com a metaloporfirina MnPor imobilizada em sílica e os resultados obtidos por Barloy e colaboradores [67] para a [Mn(TMPyP)]Cl₅ imobilizada em sílica, nossos resultados foram aproximadamente 30% inferiores na formação de epóxido quando utiliza-se do cicloocteno como substrato, e 8% inferiores na formação de álcool quando utiliza-se do substrato cicloexano, porém os autores utilizaram o tempo de reação de 2h.

Papacídero e colaboradores estudaram a atividade catalítica da [Fe(TPP)]Cl (1ª geração) imobilizada em sílica pela metodologia sol-gel em meio básico nas mesmas

condições aqui utilizadas onde obtiveram resultados 20% inferiores ao catalisador SGBFe na oxidação de cicloocteno e 17% inferiores ao catalisador SGBMn na oxidação do cicloexano com formação de álcool [2].

Poriel e colaboradores [74] utilizaram diferentes estruturas de porfirinas metaladas com manganês na oxidação de cicloocteno em meio homogêneo, onde observaram que porfirinas de primeira geração como é o caso de $[\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}]$ sofrem destruição de 50% quando utiliza-se da proporção 1:20:800 (catalisador:oxidante (PhIO):substrato) formando 46% de epóxido em 2 horas de reação. Ao utilizar uma porfirina intermediária como $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]\text{Cl}_5$ obtiveram 45% de epóxido com degradação menor que 5%, o que corrobora aos nossos resultados, onde o catalisador MnPor mostrou-se resistente a oxidação de cicloocteno na proporção 1:50:5000 não sofrendo destruição no meio de reação, pois cicloocteno é facilmente oxidado prevenindo a perda do intermediário catalítico ativo. Porém quando estes utilizaram de uma porfirina de segunda geração como a $[\text{Mn}(\text{TDCPP})]\text{Cl}$ obtiveram 97% de epóxido com degradação mínima (<5%), o que é esperado para este tipo de porfirina, pois a presença de grupamento eletronegativos e volumosos como são os átomos de cloro, na periferia do anel removem a densidade eletrônica do anel porfirínico, prevenindo problemas tais como a auto-oxidação do catalisador, o que favorece a maior formação de produto.

Embora a metaloporfirina aqui estudada tenha apresentado um comportamento catalítico intermediário entre porfirinas de 1ª e 2ª Geração, ela apresenta vantagens quando comparada a porfirinas de 1ª geração, (melhores resultados de catálise) e com relação à 2ª geração (fácil preparação, purificação e baixo custo).

4.4.3- Estudo do tempo ideal de reação para oxidação de cicloexano utilizando MnPor em meio homogêneo

Após identificar a melhor proporção de oxidante a ser utilizada nas reações de catálise com MnPor em solução, foi realizado um estudo da influência do tempo no desempenho catalítico. A proporção 1:10:5000, a qual apresentou o melhor desempenho catalítico, foi utilizada neste estudo.

A Figura 31 mostra que já nos primeiros momentos de reação obteve-se a formação total de produtos, com seletividade para a formação de álcool. Sendo assim, embora tenhamos começado os estudos catalíticos utilizando o tempo de 1 hora de reação, condição convencionalmente adotada no grupo de pesquisa, este estudo mostrou que nos primeiros 15 minutos de reação formou 33% de álcool, e ao quadruplicar o tempo (1 hora) obtêm-se um aumento de apenas 2%, (35 %). Além disso, observa-se que depois de 1 hora de reação o rendimento manteve-se constante. Portanto, o tempo ideal de

reação para este catalisador em meio homogêneo é de apenas 15 minutos, sendo esta uma vantagem adicional deste catalisador, além de apresentar baixo custo e ser de fácil obtenção.

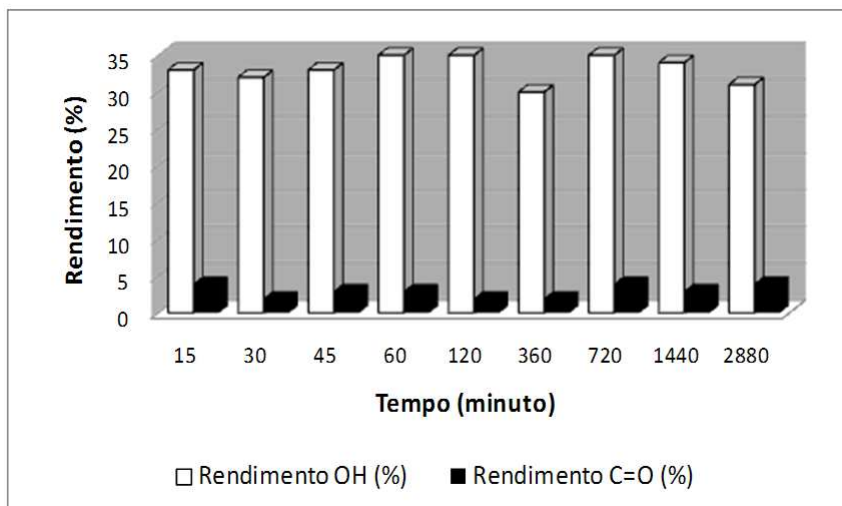


Figura 31: Estudo da variação dos rendimentos de reação em função do tempo na oxidação do cicloexano utilizando o sólido MnPor como catalisador.

4.4.4- Oxidação do cicloexano utilizando ferro porfirina dímera

Como é relatado na literatura que espécies diméricas (μ -oxo) apresentam atividade catalítica nula ou menor que espécies monoméricas, a ferro porfirina foi submetida a reações de catálise em meio homogêneo, a fim de confirmar a dimerização. Variou-se a proporção de oxidante e substrato, utilizando a relação quantidade de matéria catalisador:oxidante:substrato (1:10:1000, 1:50:1000, 1:100:1000 e 1:10:5000). Em todas as proporções aqui utilizadas obteve-se apenas 2% de álcool como produto. Este baixo rendimento obtido corrobora o espectro eletrônico registrado (Figura 13a), confirmando que a ferro porfirina foi parcialmente dimerizada durante o processo de metalação [65].

A Figura 32 mostra os espectros eletrônicos registrados das reações de catálise, onde se observa que em baixas proporções de oxidante (1:10:1000 e 1:10:5000), a FePor apresenta a banda Soret na região de 418 nm, enquanto que ao utilizar-se uma proporção mais alta de oxidante (1:50:1000 e 1:100:1000) observa-se o desaparecimento da banda em 418 nm e aparecimento de uma nova banda em 330 nm. A mudança do espectro eletrônico sugere que a FePor, assim como a MnPor sofre um processo de destruição quando proporções maiores de oxidante são utilizadas, caracterizando a baixa estabilidade do catalisador com o aumento da quantidade de oxidante no meio de reação. Este fato já era esperado visto que esta porfirina não é de segunda geração [1].

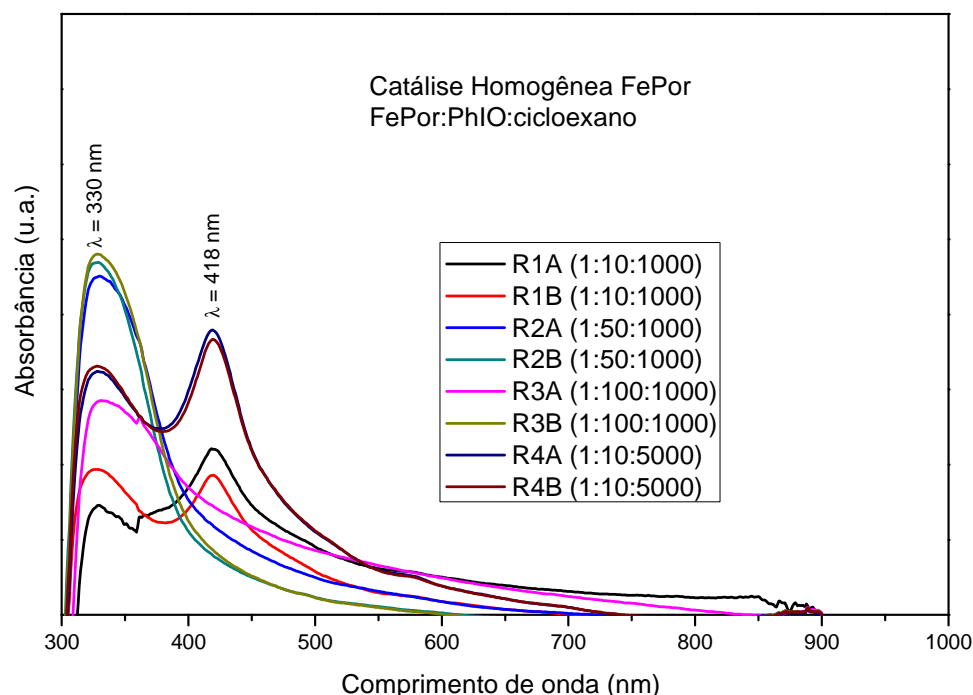


Figura 32: Espectro eletrônico da solução de FePor dimerizada registrado após reação catalítica.

4.5- Estudo espectrofotométrico

4.5.1- Manganês porfirina

Devido à mudança na cor da manganês porfirina (de verde para marrom) nas reações de catálise, baixo rendimento obtido, bem como o surgimento de uma nova espécie com banda característica no espectro eletrônico em 430 nm quando utilizou-se de altas proporções de oxidante nas reações de catálise, realizou-se um estudo espectrofotométrico, visando identificar qual a proporção ideal de oxidante (PhIO) a ser utilizada nas reações de catálise em meio homogêneo.

Inicialmente foi realizado o acompanhamento por UV-Vis da mistura de reação contendo uma solução de concentração $5,54 \times 10^{-5}$ mol/L de MnPor, a qual foi adicionada quantidades crescentes de PhIO como mostra a Figura 33a.

Observa-se que ao aumentar a proporção de PhIO, ocorre a diminuição na intensidade da banda Soret da MnPor, caracterizando um processo de degradação oxidativa. Inicialmente antes da adição de PhIO tem-se $A = 1,87$ em 479 nm, a qual teve um decaimento significativo na proporção MnPor:PhIO (1:20) atingindo $A = 1,47$. Ao aumentar a proporção para 1:25, observa-se que a banda Soret diminuiu 80% na intensidade, o que confirma que a MnPor está sendo destruída ao aumentar a proporção de PhIO. Observa-se que até a proporção 1:15 a degradação é mínima, sendo assim é

seguro trabalhar com este catalisador em meio homogêneo até esta proporção. Na proporção de 1:30 não observa-se mais a banda Soret em 479 nm, característica da MnPor, o que evidencia a formação de outra espécie no meio de reação, caracterizada por uma banda em 430 nm.

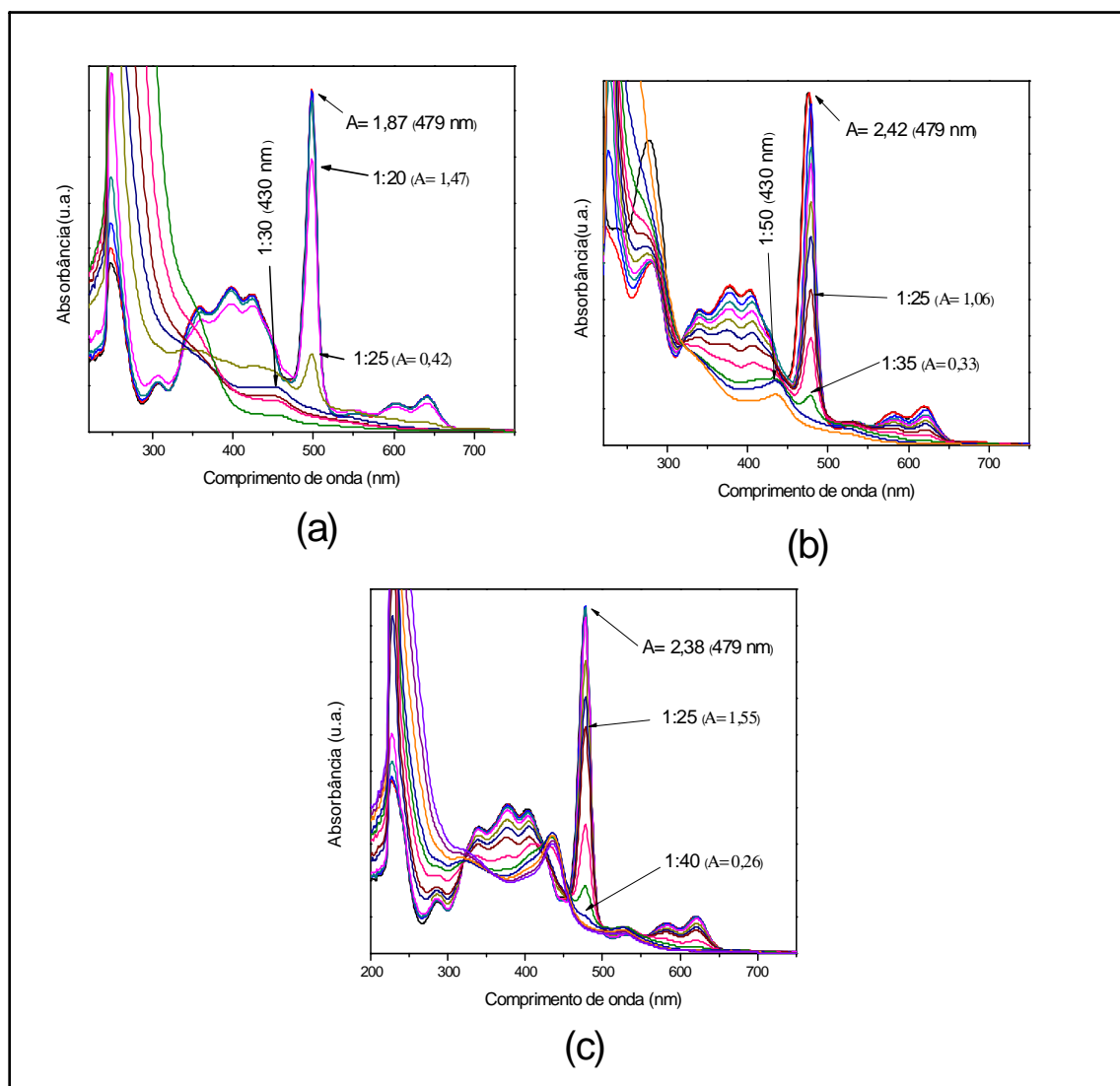


Figura 33 - Estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de MnPor com adições sucessivas de PhIO (a) ausência substrato (b) excesso de 1000 substrato (c) excesso de 5000 substrato.

Posteriormente foi realizado o acompanhamento por UV-Vis da mistura de reação de uma solução de concentração $3,32 \times 10^{-5}$ mol/L de MnPor, adicionando-se quantidades crescentes de PhIO, porém adicionando-se ainda ao meio de reação um excesso de 1000 de substrato (cicloexano), como mostra a Figura 33b, com o objetivo de verificar se o anel porfirínico torna-se mais resistente a degradação pela espécie catalítica ativa na presença do substrato. Observa-se um decaimento mais lento na intensidade da banda Soret ao

umentar a proporção de PhIO quando comparado aos dados obtidos na ausência de cicloexano.

Observa-se que antes da adição de PhIO $A = 2,42$ em 479 nm, a qual teve um decaimento a $A = 1,06$ na proporção de 1:25, ou seja, degradou aproximadamente 55% nas mesmas condições que na ausência de substrato degradou 80%. Além disso, na proporção de 1:35 ainda é evidenciada a banda Soret proveniente da MnPor. Estes fatores confirmam que a espécie catalítica ativa gerada está sendo aproveitada para oxidar o substrato, oxidando menos o anel porfirínico, tornando este mais resistente.

Foi realizado também o acompanhamento por UV-Vis da mistura de reação de uma solução de concentração $3,32 \times 10^{-5}$ mol/L de MnPor, adicionando-se quantidades crescentes de PhIO, porém adicionando-se ainda ao meio de reação um excesso de 5000 de substrato (cicloexano), como mostra a Figura 33c, visando verificar se ao aumentar a concentração de substrato no meio de reação aumenta a resistência do anel porfirínico frente a processos de degradação oxidativa, visto que a condição 1:10:5000 foi a que apresentou maior rendimento nas reações de catálise com cicloexano.

Observa-se que antes da adição de PhIO $A = 2,38$ em 479 nm, a qual teve um decaimento a $A = 1,55$ na proporção de 1:25, ou seja, degradou apenas 35%. Além disso, na proporção 1:40 ainda é evidenciada a banda Soret da MnPor. Logo, com um excesso de 5000 de cicloexano aumenta ainda mais a vida útil do catalisador, podendo este ser aproveitado para a formação de produtos, conduzindo a um maior rendimento.

Os resultados obtidos não são suficientes para inferir que a banda observada em 430 nm relaciona-se a uma espécie catalítica ativa, visto que durante a realização do estudo espectrofotométrico por UV-Vis não foi observado o reaparecimento da banda típica da manganês porfirina inicial a 470 nm. A espécie intermediária ($\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$) foi caracterizada na literatura como apresentando uma banda característica em 430 nm e com o seu consumo na reação de oxidação do substrato cicloexano, desaparece e observa-se o reaparecimento simultâneo da banda Soret em 470 nm [13].

As características espectrais observadas nos estudos espectrofotométricos também podem ser relacionadas à formação de uma nova espécie formada em solução resultante da interação do complexo com espécies em solução ou mesmo como resultada da degradação do anel porfirínico, levando a uma espécie inativa na catálise.

Na Figura 34 estão registradas as imagens obtidas da reação durante o estudo espectrofotométrico, onde estão apresentadas na esquerda da figura a solução inicial de MnPor e na direita a solução de MnPor com as sucessivas adições de PhIO. Esta figura permite observar que com o aumento progressivo da concentração de PhIO ocorre mudança na cor da manganês porfirina (da solução inicialmente verde para marrom). Na ausência de substrato observa-se o total descolorimento (Figura 34a), enquanto na

presença de substrato ainda é possível verificar cor na solução (Figura 34b e 34c), o que mostra a maior resistência do catalisador na presença de substrato, como observado através do estudo espectrofotométrico (Figura 33).

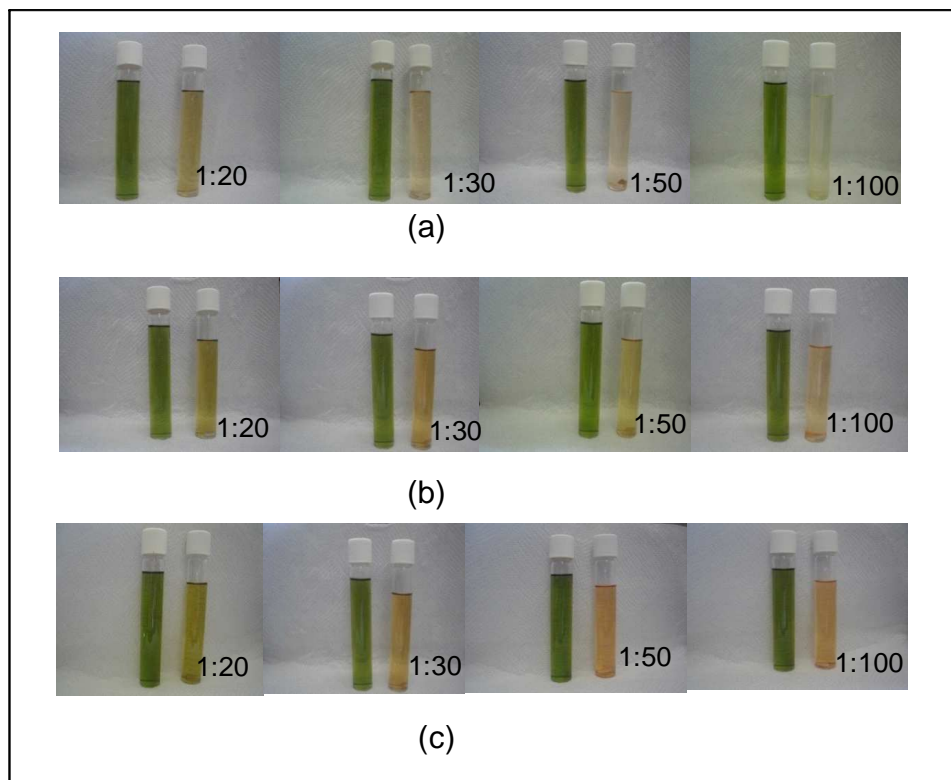


Figura 34: Imagens registradas do estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de MnPor com sucessivas adições de PhIO (a) ausência de substrato (b) excesso de 1000 substrato (c) excesso de 5000 substrato.

4.5.2- Ferro porfirina

No estudo espectrofotométrico com a FePor, observou-se comportamento semelhante ao observado com a MnPor tanto na ausência de substrato (Figura 35a), quanto na presença de substrato (Figura 35b e 35c) até atingir a proporção 1:20 (FePor:PhIO), porém a partir da proporção 1:25 na presença de substrato a FePor é destruída mais lentamente que a MnPor, considerando que na proporção 1:50 toda a MnPor foi destruída, perante a 70% de destruição da FePor. Este resultado sugere que a ferro porfirina na presença de altas proporções de PhIO nas reações de catálise pode apresentar-se mais resistente ao meio de reação, o que pode contribuir para a formação do produto.

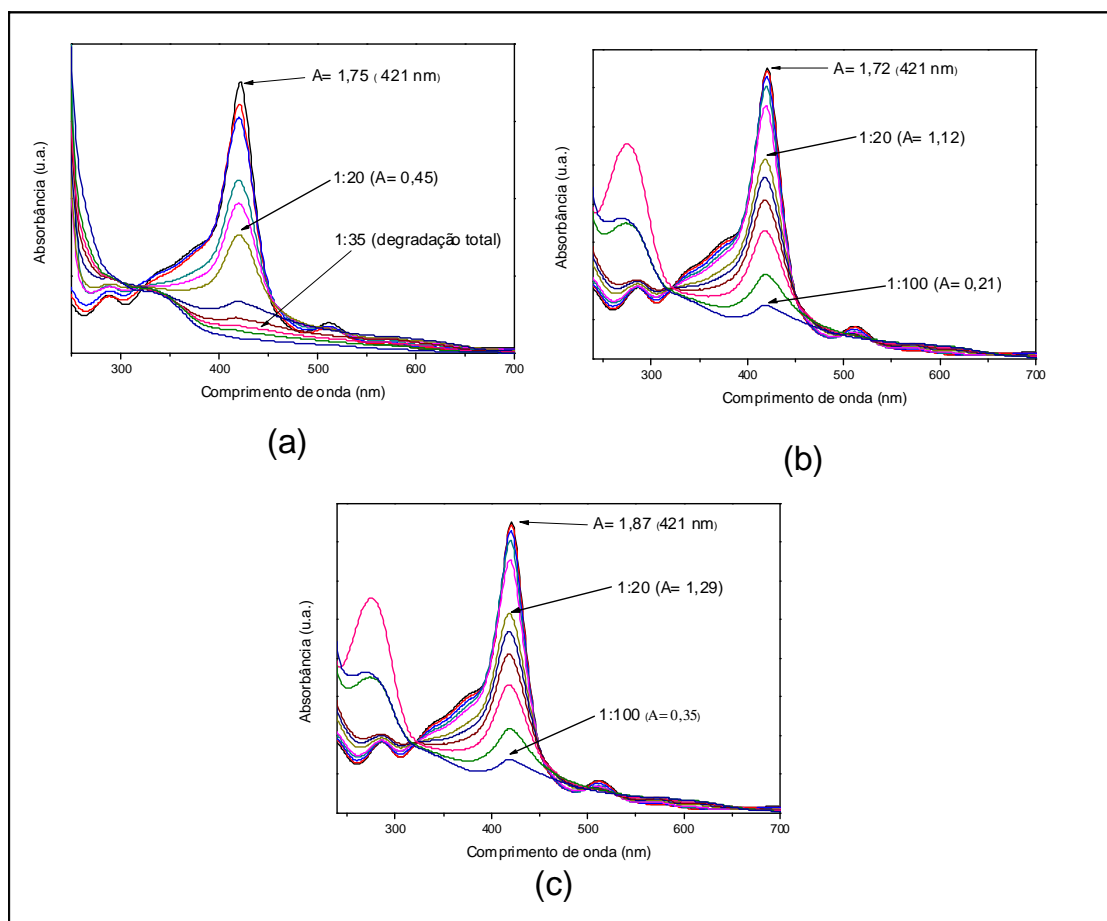


Figura 35 - Estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de FePor com adições sucessivas de PhIO (a) ausência substrato (b) excesso de 1000 substrato (c) excesso 5000 de substrato.

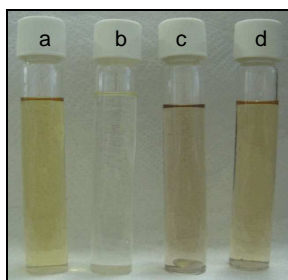


Figura 36: Imagens registradas do estudo espectrofotométrico na região do UV-Vis de uma solução de FePor na proporção quantidade de matéria 1:100 (FePor:PhIO) (a) Solução FePor inicial (b) ausência de substrato (c) excesso de 1000 substrato (d) excesso de 5000 substrato.

Na Figura 36 estão registradas as imagens obtidas da reação da FePor durante o estudo espectrofotométrico. Esta figura permite observar que com o aumento progressivo da concentração de PhIO ocorre um descolorimento gradual da solução inicial (Figura

36a). Na ausência de substrato observa-se o total descolorimento (Figura 36b), enquanto na presença de substrato ainda é possível verificar cor na solução (Figura 36c e 36d), o que mostra a maior resistência do catalisador na presença de substrato.

4.6- Oxidação do corante azo Laranja Reativo 16

A capacidade catalítica de oxidação da MnPor imobilizada em sílica pela metodologia sol-gel em meio básico foi também preliminarmente investigada frente a oxidação do corante azo Laranja Reativo 16.

Inicialmente a absortividade molar da principal banda do corante em 492 nm foi determinada em solução aquosa, visto que a metodologia escolhida para acompanhar a degradação catalítica oxidativa do corante foi o acompanhamento da diminuição da concentração da espécie corante em solução através da espectroscopia eletrônica no UV-Vis ($\epsilon(492 \text{ nm}) 90 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Na Figura 37 são apresentados os espectros eletrônicos da reação de oxidação do corante LR-16 catalisada pelo sólido SGBMn na proporção em quantidade de matéria catalisador:oxidante:corante (1:10.000:1).

Observa-se que a absorbância inicial da banda do corante (492 nm) em solução, que se apresentava próxima a um valor de 0,4 antes da reação, diminui progressivamente até um valor de 0,35 após um total de 48 horas de reação, representando uma taxa de degradação do corante de 11%.

Este modesto resultado catalítico de degradação apresentado para esta MnPor pode ser parcialmente atribuído a estrutura do macrocíclico como observado para os substratos já discutidos [3]. Por outro lado, a imobilização desta manganês porfirina na sílica pelo processo sol-gel pode também ter levado a um sólido onde o acesso a espécie catalítica ativa pode estar bloqueado ou parcialmente bloqueado pela estrutura do sólido.

O desaparecimento gradativo da banda em 492 nm sugere que na reação do corante com H_2O_2 na presença do catalisador SGBMn ocorre a clivagem oxidativa da ligação $\text{N}=\text{N}$, responsável pela cor característica do corante [6], através da alta conjugação eletrônica existente na molécula e possibilitada pela ligação azo [75]. Com a ruptura desta ligação ocorre o desaparecimento da cor, porém neste caso em questão observou-se apenas diminuição na intensidade da cor o que indica que a ligação azo foi parcialmente rompida [5,6].

O centro cromóforo possui uma elevada densidade eletrônica localizada nas ligações azo, sendo facilmente atacado pela espécie catalítica ativa manganil π cátion, pois esta espécie é eletrodeficiente atuando como um ácido de Lewis [76].

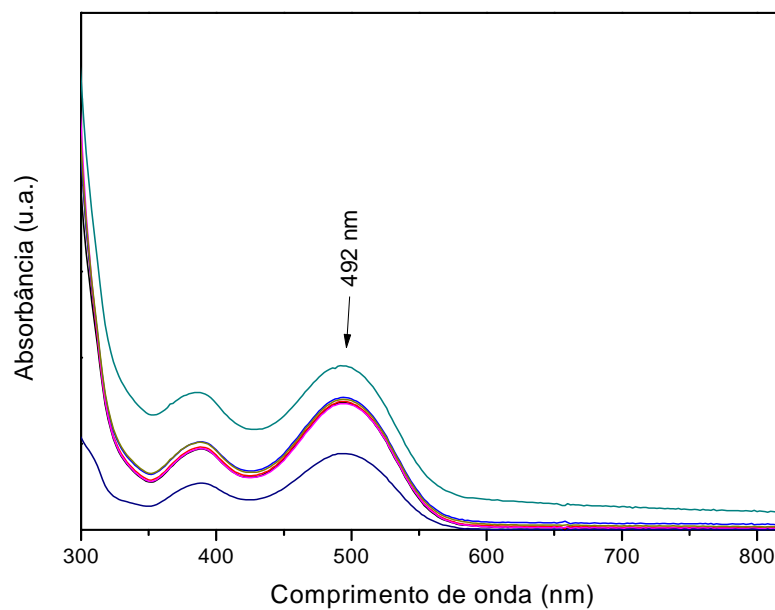


Figura 37: Espectros de UV-Vis para a proporção 1:10.000:1 utilizando como catalisador SGBMn.

Na Figura 38 está apresentado um gráfico do processo de degradação (absorbância em função do tempo), o qual mostra que o melhor tempo de degradação foi de 48h com 11% de degradação do corante LR-16 na proporção 1:10.000:1.

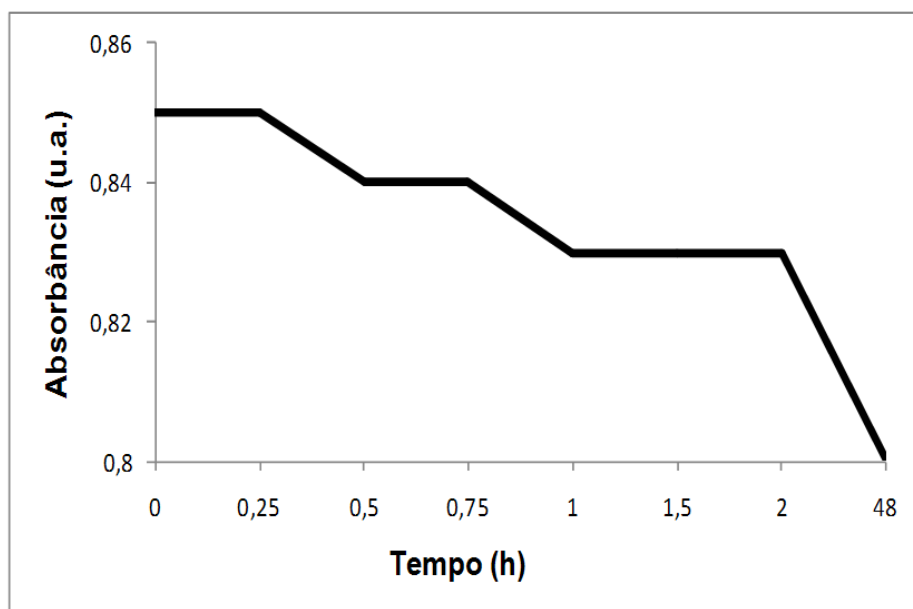


Figura 38: Degradação de corante 1:10.000:1 utilizando como catalisador SGBMn.

A Figura 39 mostra os espectros de UV-Vis para a proporção de 1:10.000:10, e neste caso, a degradação atingiu 8%, semelhante a degradação na proporção de 1:10.000:1 com o mesmo catalisador.

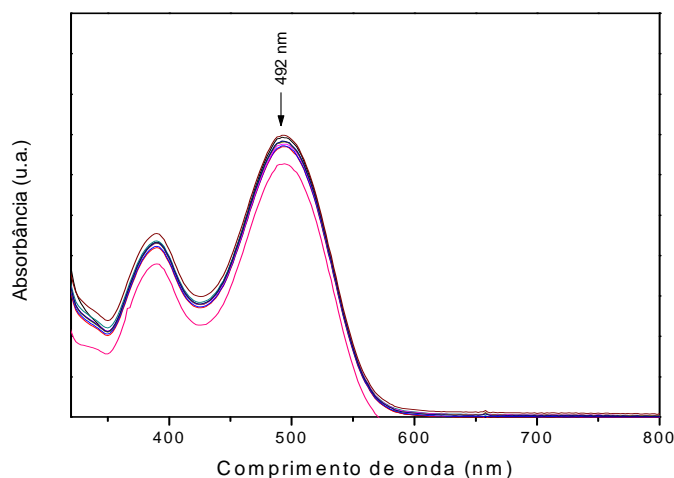


Figura 39: Espectros de UV-Vis para a proporção 1:10.000:10 utilizando como catalisador SGBMn.

Na Figura 40 está apresentado um gráfico de barras do processo de degradação (absorbância em função do tempo) na proporção em quantidade de matéria 1:10.000:100 o qual mostra que o melhor tempo de degradação foi de 48h com 10% de degradação do corante LR-16.

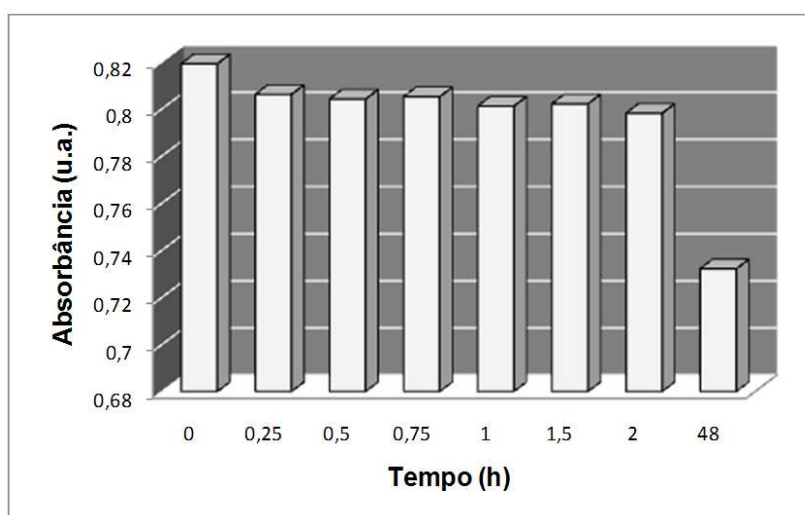


Figura 40: Degradação de corante 1:10.000:100 utilizando como catalisador SGBMn.

Apesar da baixa degradação obtida nas condições preliminares utilizadas, o espectro eletrônico registrado do sólido após 48h de reação (Figura 41b) nos mostra que o catalisador SGBMn mostrou-se resistente as condições de reação utilizadas.

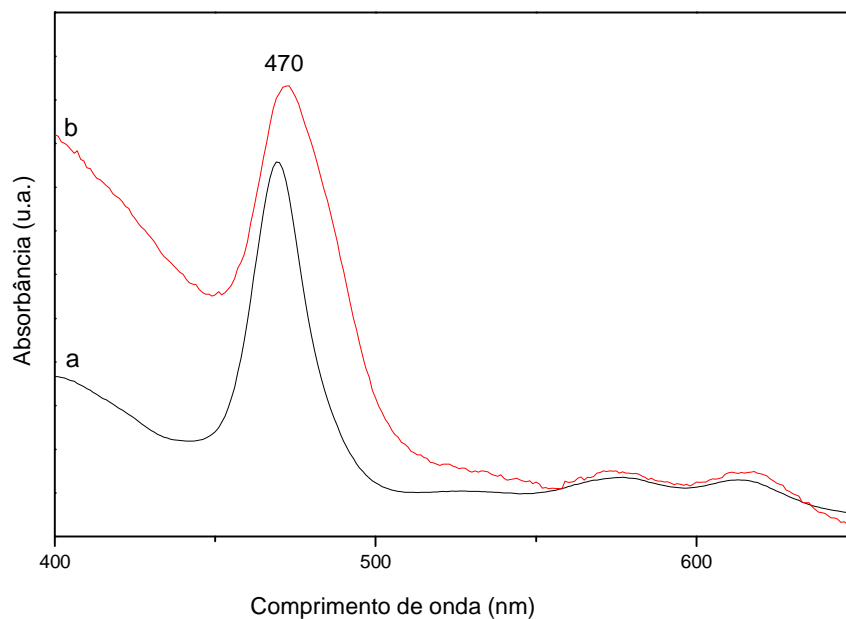


Figura 41: Espectros de UV-Vis do sólido SGBMn em CHCl_3 (a) SGBMn inicial (b) SGBMn após 48h de degradação com H_2O_2 .

Estudos prévios desenvolvidos no grupo de pesquisa com a metaloporfirina $[\text{Fe}(\text{TDCSPP})]\text{Cl}$ imobilizada em haloisita (Figura 42), nas mesmas condições de reação aqui utilizadas, apresentou 60% de degradação do LR-16 em 48h. Este resultado já era esperado visto ser esta porfirina um exemplo de porfirina de segunda geração.

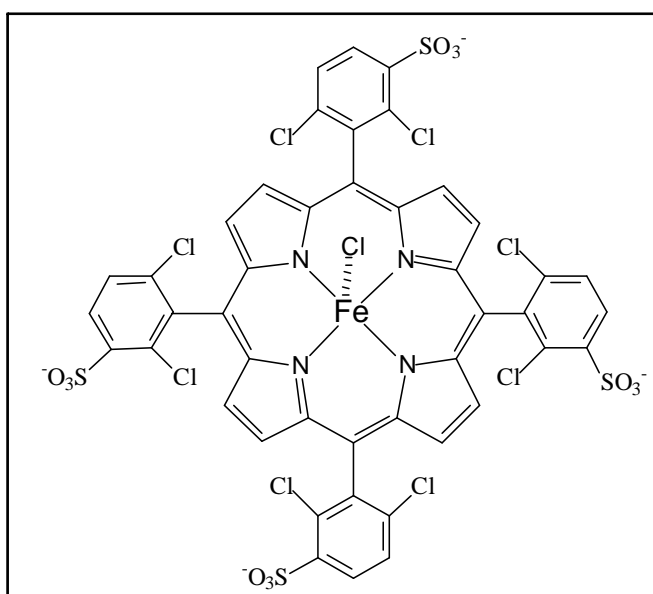


Figura 42: Estrutura da ferro porfirina $[\text{Fe}(\text{TDCSPP})]\text{Cl}$.

Há poucos relatos na literatura utilizando metaloporfirinas como catalisadores na degradação de corantes azo, porém nenhum utiliza do LR-16 na presença da metaloporfirina aqui estudada.

Assis e colaboradores estudaram a degradação do corante Laranja Disperso 3 utilizando a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]\text{Cl}_5$ imobilizada em montmorillonita como catalisador em condições diferentes das aqui utilizadas, onde em pH baixo favorece a oxidação do grupo azo, degradando 90%, enquanto que a pH alto favorece a oxidação do grupo amino obtendo apenas 30% de degradação [5].

Considerando estes resultados, e a preocupação ambiental com estes corantes altamente tóxicos é relevante investir esforços para buscar melhores condições de reação.

A capacidade oxidativa do peróxido de hidrogênio frente ao corante LR-16 na ausência do catalisador foi acompanhada pela espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis nas diferentes condições experimentais utilizadas. A reação foi monitorada por 48 horas, neste intervalo de tempo não foi observada nenhuma mudança significativa nas intensidades das principais bandas do corante (Figura 43), o que evidencia que não ocorreu a oxidação do corante principalmente com relação a ligação azo ($\text{N}=\text{N}$) presente na estrutura da molécula. Tal resultado sugere que a molécula do corante é resistente à oxidação com peróxido de hidrogênio na ausência do catalisador e toda a degradação observada pode ser atribuída a presença do catalisador SGBMn.

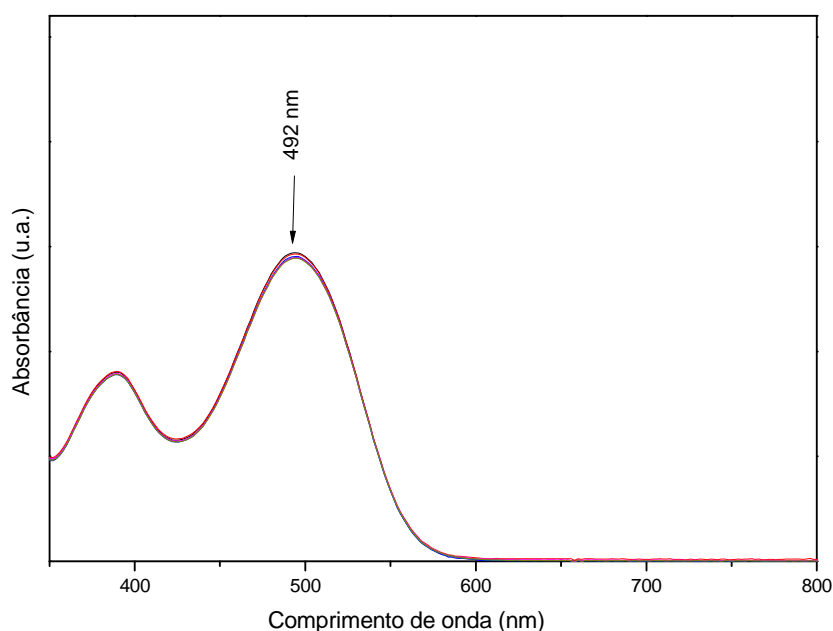


Figura 43: Espectros de UV-Vis na ausência do catalisador.

5 – Considerações Finais

A porfirina base livre [H₂(TAPP)] foi sintetizada obtendo-se 42% de rendimento após purificação e metalada com manganês e ferro visando obter novos catalisadores metaloporfirínicos para reações catalíticas.

As metaloporfirinas de Fe^{III} e Mn^{III} foram imobilizadas em sílica através do processo sol-gel em meio ácido secagem rápida e lenta e em meio básico, sendo a porcentagem de imobilização em meio ácido secagem rápida superior.

A MnPor e FePor e os sólidos obtidos de sua imobilização em sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico e ácido (secagem lenta e rápida) foram investigados como catalisadores nas reações de oxidação de substratos orgânicos. Na catálise homogênea estes complexos porfirínicos mostraram bons rendimentos (até 70%) na epoxidação do cicloocteno sugerindo que estes complexos apresentam boa estabilidade no meio oxidante de reação. Quando imobilizado em sílica obtida pelo processo sol-gel os resultados catalíticos foram pouco inferiores ou similares aos observados na catálise homogênea. Contudo, estes resultados são muito promissores visto que um catalisador heterogêneo apresenta vantagens quando comparado ao homogêneo, pois pode ser reutilizado, o que o torna economicamente viável. Com exceção de SGAMnL que apresentou 30% de lixiviação de MnPor, para os outros complexos a porcentagem de lixiviação da sílica não é significativa.

A manganês porfirina apresentou melhores resultados na oxidação de cicloocteno quando comparada a ferro porfirina, sugerindo que a espécie catalítica envolvendo o complexo de manganês pode ser mais estável nas condições de reação investigadas.

Estes catalisadores de MPor apresentam resultados catalíticos esperados para estruturas porfirínicas intermediárias (35% de álcool) entre porfirinas de primeira (8% de álcool) e segunda geração (60-70% de álcool). Pode-se concluir que a estrutura da porfirina não é suficientemente estável sofrendo degradação oxidativa no meio de reação, o que não ocorre com porfirinas de 2ª Geração. Porém através do estudo espectrofotométrico realizado observou-se que em condições catalíticas muito bem selecionadas (proporção em quantidade de matéria 1:10:5000 (MPor:PhIO:Substrato)) estes catalisadores são eficientes e resistentes. Embora tenham apresentado resultados intermediários, o macrocíclico porfirínico apresenta vantagens perante a porfirina de segunda geração, tais como, fácil obtenção, pois não requer oxidante como p-cloranil e purificação simples e rápida, com uso reduzido de solventes clorados, apresentando assim um caráter ambiental positivo, além de apresentar melhor desempenho catalítico perante a porfirina de primeira geração.

Estes catalisadores apresentaram seletividade para a formação de álcool como a

maioria das porfirinas apresenta. Além disso, já nos primeiros 15 minutos de reação há formação total de produto no caso de MnPor na catálise homogênea.

Além de o catalisador SGBMn ser eficiente na oxidação de substratos orgânicos tais como alcanos e alcenos, este mostrou atividade catalítica na degradação do corante azo LR-16 embora as condições ideais ainda não tenham sido atingidas, confirmando a versatilidade do complexo aqui estudado.

Em resumo, estes resultados mostraram o potencial catalítico desta porfirina que, embora pouco complexa em termos de estrutura, o que facilita e reduz custos no seu processo de obtenção, levou a um composto com atividade catalítica interessante e sob condições muito bem controladas exibiu atividade catalítica interessante e comparável a outros sistemas catalíticos já estudados em nosso grupo.

6 – Referências Bibliográficas

- 1- D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251-259.
- 2- A. T. Papacídero, L. A. Rocha, B. L. Caetano, E. Molina, H. C. Sacco, E. J. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K. J. Ciuffi, Preparation and characterization of spherical silica–porphyrin catalysts obtained by the sol–gel methodology, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 275 (2006) 27-35.
- 3- D. Mansuy, A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis, *C. R. Chimie* 10 (2007) 392-413.
- 4- D. Mansuy, Biomimetic catalysts for selective oxidation in organic chemistry, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 741-746.
- 5- V. P. Barros, A. L. Faria, T. C. O. MacLeod, L. A. B. Moraes, M. D. Assis, Ironporphyrin immobilized onto montmorillonite as a biomimetical model for azo dye oxidation, *Internat. Biodeter. Biodegrad.* 61 (2008) 337-344.
- 6- B. Meunier, A. Sorokin, Oxidation of Pollutants Catalyzed by Metallophthalocyanines, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 470-476.
- 7- L. R. Milgron, *The Colours of Life*, Oxford New York Tokyo, Oxford University Press (1997).
- 8- J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. Robinson, Picket fence porphyrins. Synthetic models for oxygen binding hemoproteins, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1427-1439.
- 9- W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life* Ed. Wiley (1994).
- 10- B. Meunier, Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411-1456.
- 11- J. T. Groves, T. E. Nemo, Aliphatic hydroxylation catalyzed by iron porphyrin complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6243-6248.
- 12- S. Nakagaki, F. Wypych, Nanofibrous and nanotubular supports for the immobilization of metalloporphyrins as oxidation catalysts, *J. Coll. Inter. Sci.* 315 (2007) 142-157.
- 13- G. R. Friedermann, M. Halma, K. A. F. Castro, F. L. Benedito, F. G. Doro, S. M. Drechsel, A. S. Mangrich, M. D. Assis, S. Nakagaki, Intermediate species generated from halogenated manganese porphyrins electrochemically and in homogeneous catalysis of alkane oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 308 (2006) 172-181.
- 14- J. R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F. S. Vinhado, Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 23-30.

- 15- Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, L. Iwamoto, A. J. B. Melo, O. R. Nascimento, C. M. C. Prado, Factors which affect the catalytic activity of iron(III) meso tetrakis(2,6-dichlorophenyl) porphyrin chloride in homogeneous system, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 189-200.
- 16- M. J. Nappa, C. A. Tolman, Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4711-4719.
- 17- J.T. Groves, High-valent iron in chemical and biological oxidations, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 434–447.
- 18- W. Nam, High-Valent Iron(IV)–Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 522-531.
- 19- S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, P. G. Peralta-Zamora, A. J. G. Zarbin, Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: characterization and study of catalytic activity, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 203-210.
- 20- G. S. Machado, K. A. F. Castro, O. J. Lima, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, Aluminosilicate obtained by sol–gel process as support for an anionic iron porphyrin: Development of a selective and reusable catalyst for oxidation reactions, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 349 (2009) 162-169.
- 21- G. Huang, C.C. Guo, S.S. Tang, Catalysis of cyclohexane oxidation with air using various chitosan-supported metallotetraphenylporphyrin complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 261 (2007) 125-130.
- 22- E. J. Nassar, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada pelo Método Sol-Gel, *Quim. Nova* 25 (2002) 27-31.
- 23- A. M. Buckley, M. Greenblatt, The Sol-Gel Preparation of Silica Gels, *J. Chem. Edu.* 71 (1994) 599-602.
- 24- S. T. Castaman, S. Nakagaki, R. R. Ribeiro, K. J. Ciuffi, S. M. Drechsel, Homogeneous and heterogeneous olefin epoxidation catalyzed by a binuclear Mn(II) Mn(III) complex, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 300 (2009) 89-97.
- 25- L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
- 26- S. Nakagaki, C. R. Xavier, A. J. Wosniak, A. S. Mangrich, F. Wypych, M. P. Cantão, I. Denicoló, L. T. Kubota, Synthesis and characterization of zeolite-encapsulated metalloporphyrins, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 168 (2000) 261-276.
- 27- M. J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, Molecular Sieve Catalysts for the Regioselective and Shape- Selective Oxyfunctionalization of Alkanes in Air, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191-200.
- 28- F. Bedioui, Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview, *Coord. Chem. Rev.* 144 (1995) 39-68.

- 29- R. M. Hanson, The synthetic methodology of nonracemic glycidol and related 2,3-epoxy alcohols, *Chem. Rev.* 91 (1991) 437-475.
- 30- B. S. Lane, K. Burgess, Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457-2474.
- 31- N. A. Stephenson, A. T. Bell, Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2278-2285.
- 32- F. S. Vinhado, P. R. Martins, A. P. Masson, D. G. Abreu, E. A. Vidoto, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, Supported iron(III) porphyrins pentafluorophenyl-derivatives as catalysts in epoxidation reactions by H_2O_2 : the role of the silica-support and sulfonatophenyl residues in the activation of the peroxidic bond, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 188 (2002) 141-151.
- 33- D. N. Clausen, K. Takashima, Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água, *Quim. Nova* 30 (2007) 1896-1899.
- 34- M. Hager, K. Holmberg, A. M. A. Rocha Gonsalves, A. C. Serra, Oxidation of azo dyes in oil-in-water microemulsions catalyzed by metalloporphyrins in presence of lipophilic acids, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 183-185 (2001) 247-257.
- 35- F. J. Green, The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators, 3 (1971) 616-616.
- 36- A. C. Serra, C. Docal, A. M. A. R. Gonsalves, Efficient azo dye degradation by hydrogen peroxide oxidation with metalloporphyrins as catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 238 (2005) 192-198.
- 37- A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476-476.
- 38- J. L. Nian, L. Min, H. A. Kong, Syntheses and characterization of some porphyrins and metalloporphyrins, *Inorg. Chim. Acta* 178 (1990) 59-65.
- 39- A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, F. J. Kim, On the preparation of metalloporphyrins, *Inorg Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443-2445.
- 40- W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Coll. Int. Sci.* 26 (1968) 62-69.
- 41- H. Tanaka, T. Yamada, S. Sugiyama, H. Shiradoti, R. Hino, Synthesis of porphyrin-introduced silica gels by sol-gel process, *J. Coll. Interf. Sci.* 286 (2005) 812-815.
- 42- M. Gouterman, Spectra of porphyrins, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138-163.
- 43- J. E. Falk, Porphyrins and Metallporphyrins, New York (1964).
- 44- W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 153-157.

- 45- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed. (1997).
- 46- T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, *Química Orgânica*, LTC v.2 (2006).
- 47- D. W. Thomas, A. E. Martell, Absorption Spectra of para-Substituted Tetraphenylporphines, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1955) 1338-1343.
- 48- R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*, 5 ed. Rio de Janeiro (1994).
- 49- J. B. Allison, R. S. Becker, Effect of Metal Atom Perturbations on the Luminescent Spectra of Porphyrins, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1410-1417.
- 50- L. J. Boucher, Manganese porphyrin complexes. III. Spectroscopy of chloroquo complexes of several porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2725-2730.
- 51- B. C. Schardt, F. T. Hollandler, C. H. Hill, Isolation, purification, and characterization of high-valent complexes from a manganese porphyrin based catalytic hydrocarbon activation system. Crystal and molecular structure of μ -oxo-bis[azido(tetraphenylporphinato)manganese(IV)], *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3964-3972.
- 52- C. R. Neri, O. A. Serra, F. S. Vinhado, A. P. J. Maestrin, Y. Iamamoto, A. G. Ferreira, Síntese, caracterização e estudos de transferência de energia do complexo dimérico constituído por Zn e Mn porfirina, *Eclet. Quim.* 27 (2002) [on line].
- 53- L. Ruhlmann, A. Nakamura, J. G. Vos, J. H. Fuhrhop, Manganese Porphyrin Heterodimers and -trimers in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6052-6059.
- 54- P. A. Loach, M. Calvin, Oxidation States of Manganese Hematoporphyrin IX in Aqueous Solution, *Biochem.* 2 (1963) 361-371.
- 55- K. Ichihara, Y. Naruta, Synthesis and characterization of high-valent Mn porphyrin dimers, and their oxidation properties, *J. Inorg. Biochem.* 67 (1997) 95-95.
- 56- M. Jahan, N. Safari, H. Khosravi, A. Moghimi, B. Notash, Crown ether-appended porphyrins and metalloporphyrins: Synthesis, characterization and metal ions interaction, *Polyedron* 24 (2005) 1682-1688.
- 57- C. M. C. Prado-Manso, E. A. Vidoto, F. S. Vinhado, H. C. Sacco, K. J. Ciuffi, P. R. Martins, A. G. Ferreira, J. R. Lindsay-Smith, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, Characterization and catalytic activity of iron(III) mono(4-N-methyl pyridyl)-tris(halophenyl) porphyrins in homogeneous and heterogeneous systems, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 150 (1999) 251-266.
- 58- J. C. Ribelatto, A. L. Poli, L. M. Moreira, H. Imasato, Estudo espectroscópico do equilíbrio entre espécies hexacoordenada e pentacoordenada dos monômero d nativo e reconstituído da hemoglobina extracelular gigante de *Glossoscolex paulistus* em meio alcalino, *Quim. Nova* 29 (2006) 666-673.

- 59- C. M. C. P. Manso, C. R. Neri, E. A. Vidoto, H. C. Sacco, K. J. Ciuffi, L. S. Iwamoto, Y. Iamamoto, O. R. Nascimento, O. A. Serra, Characterization of iron(III) porphyrin-hydroxo complexes in organic media through UV-Vis and EPR spectroscopies, *J. Inorg. Biochem.* 73 (1999) 85-92.
- 60- B. Meunier, Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411-1456.
- 61- S. Nakagaki, A. S. Mangrich, F. Wypych, A cationic iron(III) porphyrin encapsulated between the layered structure of MoS₂. A new approach to the synthesis of an Fe-Mo-S system, *Inorg. Chim. Acta* 254 (1997) 213-217.
- 62- F. G. Doro, J. R. Lindsay-Smith, A. G. Ferreira, M. D. Assis, Oxidation of alkanes and alkenes by iodosylbenzene and hydrogen peroxide catalysed by halogenated manganese porphyrins in homogeneous solution and covalently bound to silica, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 164 (2000) 97-108.
- 63- J. C. Biazotto, H. C. Sacco, K. J. Ciuffi, C. R. Neri, A. G. Ferreira, Y. Iamamoto, O. A. Serra, Synthesis of hybrid silicates containing porphyrins incorporated by a sol-gel process and their properties, *J. Non-Crys. Sol.* 247 (1999) 134-140.
- 64- R. J. P. Corriu, D. Leclercq, Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes, *Angew Chem. Int.* 35 (1996) 1420-1436.
- 65- K. A. F. Castro, M. Halma, G. S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, Preparation of catalysts based on iron(III) porphyrins heterogenized on silica obtained by the sol-gel process for hydroxylation and epoxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.*, aceito para publicação (2009).
- 66- T. Coradin, P. J. Lopez, Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology, *ChemBioChem* 3 (2003) 1-9.
- 67- L. Barloy, J. P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Manganese porphyrins adsorbed or intercalated in different mineral matrices: preparation and compared properties as catalysts for alkene and alkane oxidation, *New J. Chem.* 16 (1992) 71-80.
- 68- F. S. Vinhado, C. M. C. Prado-Manso, H. C. Sacco, Y. Iamamoto, Cationic manganese(III) porphyrins bound to a novel bis-functionalised silica as catalysts for hydrocarbons oxygenation by iodosylbenzene and hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 174 (2001) 279-288.
- 69- M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243 (2006) 44-51.
- 70- H. Vrabel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes, S. Nakagaki, Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by

molybdenum(VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol–gel process, *Appl. Catal. A: Gen.* 368 (2009) 139-145.

71- M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol–silica matrix, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 41 (2007) 71–78.

72- S. Nakagaki, F. L. Benedito, F. Wypych, Anionic iron(III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 217 (2004) 121-131.

73- S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, A. A. S. Marangon, K. A. F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure, *J. Catal.* 242 (2006) 110-117.

74- C. Poriel, Y. Ferrand, P. L. Maux, J. Rault-Berthelot, G. Simonneaux, Syntheses of manganese and iron tetraspirobifluorene porphyrins as new catalysts for oxidation of alkenes by hydrogen peroxide and iodosylbenzene, *Tetra. Let.* 44 (2003) 1759-1761.

75- C. C. L. Guarantini, M. V. B. Zanoni, *Corantes Têxteis*, *Quim. Nova* 1 (2000) 71-71.

76- B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, *Ozone in water treatment application na engineering*, Michigan (1991) [on line].